

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões¹

Cláudio Antônio Perottoni

Tese realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, julho de 2000.

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Aos meus pais e irmãos,
à Janete.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jornada, pela orientação e entusiasmo constante e, principalmente, pela amizade e confiança em mim depositada;

Aos colegas do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, LAPMA, em especial à Naira e ao Altair, pelo espírito de companheirismo e amizade;

Ao pessoal da Biblioteca, da Oficina Mecânica, do Lab. de Criogenia e da Oficina de Vidros do IF/UFRGS, em especial à Sílvia, à Eliana e à Zuleika, ao Péricles, Luis Antônio, Betinho, Gérson e Gervaldo;

Ao Otelo e à Geci, do Laboratório de Difração de Raios X, pela dedicação e auxílio prestado no decorrer deste trabalho;

Aos professores do Instituto de Química da UFRGS, Dr. Marco Aurélio de Araújo e Dra. Tânia Haas Costa, pelas medidas de DSC dos pirocloros de amônio e rubídio e pela cela de NaCl para medidas de absorção no infravermelho; à Dra. Márcia Martinelli, pelo auxílio prestado na síntese do clatrato de silício e sódio;

À professora do Instituto de Geologia da UFRGS, Dra. Ruth Hinrichs, pelas amostras de NH_4NbWO_6 , RbNbWO_6 e CsNbWO_6 ;

Ao Prof. Jason Gallas, por nos permitir a utilização de suas estações de trabalho, nas quais foi realizada uma parte dos (intermináveis) cálculos *ab initio* com os clatratos de carbono e silício;

Ao pessoal do Centro Nacional de Supercomputação, CESUP - Porto Alegre;

Ao Dr. Julian Haines, do Laboratoire de Physico-Chemie des Matériaux, do CNRS, Meudon, França, pelo acompanhamento deste trabalho;

Aos colegas da sala M206, especialmente à Ileana, pela amizade demonstrada ao longo dos anos;

E, em especial, aos meus pais, que me ensinaram muito do que *realmente* importa nesta vida, e à Janete, cujo amor trouxe uma nova luz à minha vida. Trago vocês sempre em meu coração.

RESUMO

Nesta Tese são apresentados os resultados obtidos do estudo dos efeitos da aplicação de altas pressões sobre compostos de estrutura aberta. Estes, por definição, apresentam vazios em suas estruturas e, como consequência disto, espera-se que, quando submetidos a altas pressões, diversos compostos de estrutura aberta apresentem uma série de fenômenos físicos interessantes, incluindo transições de fase estruturais e reações de inserção. O objeto de estudo, nesta Tese, é constituído por um conjunto de compostos com estruturas abertas e flexíveis, escolhidos em função de sua representatividade e interesse tecnológico. Este conjunto inclui compostos com estrutura de pirocloro de defeito (que exibem canais e cavidades em suas estruturas), tungstato de zircônio (um composto com estrutura altamente flexível) e clatratos de silício e carbono (estruturas formadas por um arranjo de cavidades contíguas). Estes compostos foram submetidos a altas pressões com auxílio de uma câmara de bigornas de diamantes, com a qual foram feitas medidas *in situ* de difração de raios X, espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. No caso dos compostos com estrutura de clatrato, os resultados obtidos de *experimentos reais* foram complementados por resultados de *experimentos computacionais*.

Os pirocloros de defeito estudados nesta Tese são compostos do tipo ANbWO_6 , ($\text{A}=\text{NH}_4$, Rb, Cs) e trióxido de tungstênio, p-WO_3 . A estrutura do NH_4NbWO_6 , à pressão e temperatura ambiente, foi revista em função da observação, em seu difratograma de raios X, de características não-condizentes com a estrutura originalmente proposta na literatura. Os experimentos com este pirocloro, à pressão ambiente, resultaram na observação de duas transições de fase, em distintas temperaturas. Os experimentos de difração de raios X em altas pressões, com o pirocloro de amônio, revelaram um efeito inusitado, inédito na literatura, de inserção reversível de moléculas de água do meio transmissor de pressão, com aumento de volume da rede hospedeira, sem alteração significativa da estrutura do pirocloro. A natureza deste efeito foi confirmada por meio de medidas de espectroscopia Raman. Além deste efeito anômalo, foram observadas duas transições de fase estruturais em altas pressões com o NH_4NbWO_6 , a 4.1 GPa (fase II) e acima de 6 GPa (fase III).

Estudos complementares com os pirocloros RbNbWO_6 e CsNbWO_6 tiveram por objetivo evidenciar a influência do cátion A, que ocupa um sítio próximo do centro das cavidades destes compostos, sobre o comportamento dos pirocloros ANbWO_6 em altas pressões. Também com esta finalidade, procedeu-se à síntese do caso limite de pirocloro de defeito, p-WO_3 , no qual as cavidades podem ser completamente vazias. De fato, a presença de distintos cátions no interior das cavidades dos pirocloros afeta o módulo volumétrico destes compostos, as pressões de transição de fase e o fenômeno de inserção de moléculas de água em altas pressões.

O segundo tipo de estrutura aberta estudado nesta Tese é o tungstato de zircônio, um composto cúbico que exhibe expansão térmica negativa, isotrópica, sobre um amplo intervalo

de temperatura. Neste trabalho, este composto foi sintetizado com o objetivo de verificar a possível conexão entre os fenômenos de expansão térmica negativa e amorfização em altas pressões. De fato, experimentos de difração de raios X e espectroscopia Raman revelaram uma progressiva amorfização do tungstato de zircônio, em condições hidrostáticas, entre 1.5 GPa e 3.5 GPa. Esta constitui, segundo a literatura, a menor pressão de transição cristalino → amorfo jamais observada. O processo de recristalização da fase amorfa, em altas temperaturas, foi acompanhado por medidas de espectroscopia Raman. O mecanismo proposto nesta Tese para a amorfização do tungstato de zircônio em altas pressões, está baseado nos mesmos modos vibracionais transversais responsáveis pela expansão térmica negativa exibida por este composto, e procura relacionar ambos os efeitos dentro de um mesmo quadro conceitual.

Finalmente, são descritos os estudos conduzidos com compostos com estrutura de clatrato. Estes incluem a síntese do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, com o qual foram feitas medidas de difração de raios X, em altas pressões. O estudo experimental foi complementado por experimentos computacionais, realizados com os clatratos de silício Si_{46} e $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ e, também, com os compostos hipotéticos de carbono C_{46} , Na_8C_{46} e $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$. Estes experimentos tiveram por finalidade a otimização da estrutura destes compostos, a determinação de suas equações de estado, bem como a estimativa da diferença de entalpia, no limite atérmico, entre estes compostos hipotéticos de carbono e a estrutura de diamante. Ao contrário do que é sugerido na literatura, nossos resultados indicam uma redução do módulo volumétrico dos clatratos de carbono, quando comparado ao valor para o carbono diamante. Nossos resultados também apontam para a dificuldade intrínseca à retenção metaestável destes compostos hipotéticos de carbono, à pressão ambiente.

Em síntese, os estudos realizados com os compostos de estrutura aberta, descritos nesta Tese, revelaram diversas transições de fase em altas pressões, incluindo transições estruturais e amorfização, bem como um inusitado efeito de inserção de moléculas de água do meio transmissor de pressão, nas cavidades dos pirocloros. Além disso, a equação de estado destes compostos e de suas fases de alta pressão pôde ser determinada, seja por meio de experimentos reais, de difração de raios X em altas pressões, seja por meio de experimentos computacionais.

ABSTRACT

In this Thesis we present the results obtained from the study of the high pressure effects on open framework structures. By definition, these structures present voids, and we expect they will show interesting physical effects when submitted to high pressures, including phase transitions and insertion reactions. We selected a restricted set of open, flexible framework structures, chosen by their representativeness and particular technological interest. This set includes compounds with defect pyrochlore structure (which exhibit channels and cavities in their structures), zirconium tungstate (a compound with a highly flexible structure) and silicon and carbon clathrates (compounds with structures made by contiguous cavities). These compounds were submitted to high pressures in a diamond anvil cell, with which we made *in situ* measurements of x-ray diffraction, as well as Raman and infrared spectroscopy. For the silicon and carbon clathrates, the *real experiments*' results were complemented by results obtained from *computational experiments*.

The defect pyrochlore compounds studied in this Thesis are of the kind ANbWO_6 ($\text{A}=\text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$), and also tungsten trioxide, p-WO_3 . The crystal structure of NH_4NbWO_6 was revisited, because some of the features observed in its x-ray diffraction pattern, did not fit well to the structure proposed in the literature. The experiments conducted with this pyrochlore, at ambient pressure, resulted in the observation of two phase transitions, at distinct temperatures. The x-ray diffraction experiments at high pressure, with the ammonium pyrochlore, revealed an unusual effect, observed for the first time in this work. This effect consists of a reversible insertion of water molecules from the pressure transmitting medium into the pyrochlore cavities, at high pressure, followed by an increase of the host volume, with only minor changes in the pyrochlore structure. The nature of this effect was confirmed by Raman spectroscopy measurements. Besides this anomalous effect, two structural phase transitions were observed at high pressures with NH_4NbWO_6 , at 4.1 GPa (phase II) and above 6 GPa (phase III).

Complementary studies with the pyrochlores RbNbWO_6 and CsNbWO_6 were made aiming to put in evidence the influence of the cation A, which occupies a site near to the center of the compound's cavities, on the high pressure behavior of the pyrochlores ANbWO_6 . With the same objective, we proceeded the synthesis of the limit defect pyrochlore, p-WO_3 , in which the cavities can be made completely empty. In fact, the presence of distinct cations inside the pyrochlore cavities affects the bulk modulus of these compounds, the pressures at which we observe the various phase transitions, as well as the effect of pressure-induced water insertion.

The second open structure studied in this Thesis is zirconium tungstate, a cubic compound which exhibits negative isotropic thermal expansion over a wide temperature interval. In this work, this compound was synthesized aiming to verify the connection between negative thermal expansion and pressure-induced amorphization. In fact, x-ray diffraction and


Raman measurements revealed a progressive amorphization of zirconium tungstate, under hydrostatic conditions, between 1.5 GPa and 3.5 GPa. According to the literature, this constitutes, by far, the lower pressure ever observed for a crystalline \rightarrow amorphous transition. The process of recrystallization of the amorphous phase, at high temperatures, was followed by Raman spectroscopy. The mechanism we proposed to explain the high pressure amorphization of zirconium tungstate is based on the same transversal vibrational modes responsible by the negative thermal expansion exhibited by this compound. With the proposed mechanism, we related both effects (negative thermal expansion and high pressure amorphization) in the same conceptual picture.

Finally, we describe the study about the compounds with clathrate structure. The study includes the synthesis of $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, and the x-ray diffraction measurements made at high pressures. The experimental study was complemented by computational experiments with silicon clathrates Si_{46} and $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, as well as with the hypothetical carbon compounds C_{46} , Na_8C_{46} and $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$. These experiments aimed the optimization of the crystal structure of these compounds, the determination of their equation of state, as well as the estimative of the difference, at the athermal limit, between the enthalpy of the hypothetical carbon clathrates and that of the diamond structure. Contrarily to what is suggested in the literature, our results indicate a reduction of the bulk modulus of the carbon clathrates, compared to that of diamond. Our results also point out to the intrinsic difficulty of metastable retention of carbon clathrates at ambient pressure.

To conclude, the study about the effects of high pressures on open framework structures revealed several phase transitions, including structural transitions, pressure-induced amorphization and an unusual insertion reaction of water molecules from the pressure transmitting medium into the pyrochlore cavities. Furthermore, we determined the equation of state of these compounds, as well as that of some of their high pressure phases, by means of real experiments, with high-pressure x-ray diffraction measurements, and also by means of computational experiments.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Considerações gerais	6
2.1	Compostos de estrutura aberta	6
2.2	Efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada	10
2.3	A geração de altas pressões	15
2.3.1	Difração de raios X por dispersão em energia	21
2.3.2	Os espectrômetros Raman e infravermelho	24
2.4	Equações de estado de sólidos sob compressão isotrópica	26
2.4.1	Equação de estado de Murnaghan	27
2.4.2	Equação de estado de Birch-Murnaghan	28
2.4.3	Equação de Vinet	29
2.5	Experimentos computacionais	30
3	Compostos com estrutura de pirocloro	34
3.1	Aspectos gerais	34
3.2	Síntese e estrutura do composto NH_4NbWO_6	36
3.2.1	Revisitando a estrutura do pirocloro NH_4NbWO_6	38
3.2.2	Transição de fase em baixa temperatura	50
3.3	Comportamento do composto NH_4NbWO_6 em altas pressões	52
3.3.1	Reação de inserção de água em altas pressões	52
3.3.2	Transições de fase estruturais em alta pressão	60
3.4	Pirocloros de defeito RbNbWO_6 e CsNbWO_6	65
3.4.1	Estrutura à pressão ambiente	65
3.4.2	Comportamento em altas pressões	67
3.5	p- WO_3 : trióxido de tungstênio com estrutura de pirocloro	77
3.5.1	Síntese e caracterização estrutural	77
3.5.2	Difração de raios X em altas pressões	80
3.6	Comportamento em altas pressões dos pirocloros ANbWO_6 : dependência com o cátion A	82

4	O composto ZrW_2O_8: amorfização induzida por altas pressões	88
4.1	Aspectos gerais	88
4.2	Síntese e caracterização das amostras	91
4.3	Estudos em altas pressões	92
4.4	Efeito da lixiviação com NaOH 0.1 M	103
5	Compostos com estrutura de clatrato	106
5.1	Aspectos gerais	106
5.2	Síntese do clatrato Na_8Si_46	110
5.3	Difração de raios X em altas pressões	112
5.4	Cálculos <i>ab initio</i> : estrutura e equação de estado dos clatratos de silício e carbono	115
5.5	Transferência de carga nos clatratos de carbono e silício	139
5.6	Estimativa da dureza do C_{46} e considerações finais	144
6	Conclusão	147
7	Apêndice - A aproximação de Hartree-Fock	155
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

Capítulo 1

Introdução

O problema científico básico que será explorado neste trabalho consiste no estudo dos efeitos oriundos da aplicação de altas pressões sobre compostos de estrutura aberta. Compostos de estrutura aberta podem ser genericamente definidos como aqueles que apresentam “vazios” em sua estrutura [1]. Estes vazios freqüentemente se manifestam na forma de cavidades, planos não-ocupados ou canais, e muitos compostos que apresentam estas características são passíveis de fenômenos de inserção de variadas espécies químicas. A presença de vazios, em geral, confere à estrutura destes compostos uma grande flexibilidade, que se traduz, por exemplo, na relativa facilidade com que estas estruturas se rearranjam, à medida em que se alteram as condições de pressão, temperatura e ambiente químico a que estes compostos se encontram submetidos. É, portanto, concebível que, em função da relativa flexibilidade de suas estruturas, a aplicação de altas pressões sobre compostos de estrutura aberta leve à observação de uma série de fenômenos físicos interessantes, incluindo transições de fase estruturais e reações de inserção. Isto representa um interessante campo de estudo, tanto no que se refere à exploração científica destes fenômenos, quanto à possibilidade de obtenção de novos materiais com propriedades físicas interessantes e que eventualmente conduzam a potenciais aplicações tecnológicas.

Nesta Tese serão objeto de estudo três representantes de compostos de estrutura aberta, a saber, pirocloros de defeito, tungstato de zircônio e clatratos de silício e carbono. Estes compostos foram escolhidos, entre outros motivos, por possuírem estruturas relativamente abertas (como pode-se depreender da análise de seus fatores de empacotamento atômico, tal como definido no Capítulo 2) e variado grau de flexibilidade (dependendo do número de graus de liberdade e vínculos exibidos por suas estruturas cristalinas e do espaço disponível para eventuais rearranjos estruturais). A escolha reflete, portanto, a preocupação em selecionar um pequeno número de compostos que, em função de suas características, constitua uma amostra representativa e possibilite a observação de alguns dos variados fenômenos físicos que, espera-se, sejam promovidos pela aplicação de altas pressões sobre compostos de estrutura aberta. Além disso, outra característica comum aos compostos que foram estudados

neste trabalho é que todos têm sido objeto de estudo, por diversos grupos de pesquisa, como potenciais candidatos para uma série de aplicações tecnológicas, seja como condutores de íons, em detectores e células de combustão (pirocloros), seja em compósitos com expansão térmica aproximadamente nula (tungstato de zircônio), seja em dispositivos termoelétricos e semicondutores, para “engenharia de *gap*” (clatratos de silício). Estas potencialidades encontram-se, atualmente, em variado grau de realização, para cada um destes compostos em particular.

Como primeiro exemplo a ser tratado, inicialmente serão descritos alguns efeitos interessantes, inéditos na literatura, que foram observados durante os experimentos conduzidos com a aplicação de altas pressões sobre a estrutura de pirocloro de defeito. Nesta Tese, serão estudados os pirocloros de defeito NH_4NbWO_6 , RbNbWO_6 , CsNbWO_6 e o caso limite, p-WO_3 (óxido de tungstênio com estrutura de pirocloro). Trata-se de uma classe de compostos cujo comportamento sob altas pressões foi relativamente pouco explorado [2]. A estrutura destes compostos é formada por um arranjo tridimensional de poliedros de primeira coordenação, que compartilham seus vértices, formando canais, cuja intersecção dá origem a cavidades com diâmetro da ordem de 5 Å. No interior destas cavidades encontram-se os cátions NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ ou H_3O^+ , este último no caso do p-WO_3 parcialmente hidratado. Estes cátions interagem fracamente com o *framework* $(\text{Nb,W})\text{O}_6$ e, conseqüentemente, estes compostos exibem condução iônica. Em nossos estudos anteriores com o pirocloro NH_4NbWO_6 [3], foi observado um fenômeno, inédito na literatura, de inserção de moléculas de água sob alta pressão, com *aumento de volume* da rede hospedeira. A partir do estudo sistemático deste efeito, conduzido nesta Tese, verificou-se que a ocorrência deste inusitado processo de inserção de água em altas pressões (que, à primeira vista, parece violar as leis da Termodinâmica), está condicionado pelo concurso de uma série de fatores, entre eles a adequada viscosidade do meio transmissor de pressão e o conveniente valor do raio dos canais e do volume disponível no interior das cavidades da estrutura de pirocloro. Como será visto adiante, uma pequena alteração nestes parâmetros - seja devido ao aumento súbito da pressão, seja pela troca do cátion alojado nas cavidades do pirocloro - é suficiente para que este fenômeno de inserção deixe de acontecer. Este efeito só é possível graças a um delicado equilíbrio entre o aumento de volume provocado pela inserção de água na estrutura hospedeira de pirocloro e a concomitante diminuição de volume do meio transmissor de pressão, e ocorre sem que haja violação do princípio de LeChatelier-Braun, conforme discutido quando da publicação dos nossos resultados [4, 5].

O problema científico que será explorado a seguir, com o estudo do tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , refere-se à origem física comum entre a expansão térmica negativa e a amorfização, em altas pressões, de compostos com estrutura aberta, com grande flexibilidade estrutural. O composto ZrW_2O_8 tem recebido muito interesse da comunidade científica, como pode-se

deprender da análise da literatura¹. Trata-se de uma estrutura topologicamente macia, no sentido de que o volume pode ser reduzido (sob altas pressões) com um custo energético muito pequeno. Este composto cúbico exibe expansão térmica negativa (ETN), isotrópica, de 0.3 K a 1050 K, ou seja, sobre todo o intervalo de metaestabilidade termodinâmica e constitui um dos raros exemplos conhecidos deste tipo de comportamento. De acordo com Pryde *et al.* [12], a razão pela qual este composto contrai isotropicamente quando aquecido reside na presença de modos vibracionais de baixa energia (conhecidos como RUMs ou QRUMs, do inglês Rigid Unit Modes ou *Quasi-Rigid Unit Modes*) que podem propagar-se através da estrutura do ZrW_2O_8 com pouca (ou nenhuma) distorção dos poliedros de primeira coordenação, ZrO_6 e WO_4 . De acordo com este modelo, à medida em que aumenta a amplitude destes modos transversais, com o aumento da temperatura, diminui progressivamente a distância média entre os átomos que participam desta vibração, levando à contração do volume da estrutura como um todo. A motivação para o estudo do comportamento do ZrW_2O_8 em altas pressões partiu de resultados obtidos de simulações computacionais do comportamento de redes tetraédricas, que sugerem uma possível conexão entre a ETN e a amorfização induzida por altas pressões [13]. O comportamento não-usual do tungstato de zircônio faz dele um excelente candidato para testar experimentalmente a conexão entre contração por aquecimento e colapso sob pressão, neste caso em uma estrutura de coordenação mista, tetraédrica-octaédrica. Nossos estudos efetivamente conduziram à observação da amorfização do tungstato de zircônio em pressões relativamente moderadas, confirmando a conjectura inicialmente proposta e fornecendo novos subsídios para uma melhor compreensão dos mecanismos básicos subjacentes a ambos os fenômenos [14].

Como terceiro exemplo de compostos de estrutura aberta, serão objeto de estudo compostos de silício e carbono com estrutura de clatrato. Os clatratos de silício, sintetizados pela primeira vez em 1965 [15, 16], representam um caso interessante de estrutura aberta. Os compostos do tipo clatrato de silício (Na_xSi_{46}) são constituídos por uma rede tridimensional de silício tetraedricamente coordenado, formando dodecaedros pentagonais (Si_{20}) e tetrakaidecaedros de silício (Si_{24}), que se unem partilhando as faces, em um *framework* covalente. Estes compostos são tratados por alguns autores como “fulerenos condensados”, em virtude da similaridade aparente entre os poliedros constituintes da estrutura de clatrato e alguns fulerenos de baixo peso molecular. No interior destes poliedros podem se alojar cátions endoédricos, mono e divalentes, tais como sódio e bário.

Dois problemas distintos serão discutidos em relação aos compostos com estrutura de clatrato. Em primeiro lugar, em função da estrutura aberta dos clatratos de silício, é de se suspeitar que os mesmos apresentem transições de fase quando submetidos a altas pressões, evoluindo para formas mais estáveis de silício, sejam elas cristalinas ou amorfas. Este as-

¹Veja, por exemplo, as Refs. [6–11].

pecto foi estudado experimentalmente, com a síntese do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ e o estudo do seu comportamento sob altas pressões, por meio de medidas de difração de raios X por dispersão em energia, com a câmara de diamantes.

Outra questão de grande interesse científico, com um enorme impacto tecnológico em potencial, reside na possibilidade de que clatratos de carbono, análogos aos de silício, possam exibir módulo volumétrico (e, possivelmente, dureza) similar, ou mesmo superior, ao do carbono diamante. Por tratar-se de compostos hipotéticos, cuja rota de síntese ainda é desconhecida, esta hipótese foi sujeita a verificação, nesta Tese, por meio de *experimentos computacionais*. Estes experimentos tiveram por objetivo estudar o efeito da substituição de silício por carbono, no *framework* covalente de clatrato e, também, o efeito da inserção de cátions mono e divalentes sobre a estrutura e módulo volumétrico do clatrato de carbono, C_{46} . Finalmente, a possível retenção metaestável de clatratos de carbono, nas condições ambiente, também foi objeto de estudo nesta Tese.

Como se depreende a partir desta breve Introdução, apesar das similaridades existentes entre os compostos escolhidos para este estudo, os problemas científicos especificamente abordados com cada um deles foi diferente. Os pirocloros de defeito foram estudados no que diz respeito às transições de fase estruturais, induzidas pela variação da temperatura ou pela aplicação de altas pressões e, principalmente, no que se refere ao inusitado fenômeno de inserção de água com aumento de volume da rede hospedeira, em altas pressões. No estudo conduzido com o tungstato de zircônio, o objetivo fundamental foi verificar em que medida a expansão térmica negativa deste composto se relaciona com sua amorfização sob compressão. E, finalmente, o estudo dos compostos com estrutura de clatrato objetivou a observação do comportamento do clatrato de silício $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ sob altas pressões e, também, a verificação, por meio de *experimentos computacionais*, da possibilidade da obtenção de clatratos de carbono e a estimativa *ab initio* de algumas de suas propriedades físicas.

Após esta Introdução, no Capítulo 2 desta Tese serão discutidos alguns aspectos genéricos dos compostos de estrutura aberta, sua definição e características básicas, os efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada em geral e, em particular, sobre os compostos de estrutura aberta. Por se tratar de uma técnica experimental bastante especializada, serão apresentados alguns dispositivos utilizados para a geração de altas pressões, especialmente a câmara de bigornas de diamante, que será a ferramenta mais utilizada para a geração de altas pressões, neste trabalho. A seguir, serão descritos alguns aspectos experimentais, referentes à preparação das amostras e seu acondicionamento na câmara de diamantes. Também será discutida a técnica de medida da pressão e os equipamentos utilizados para a realização de medidas de difração de raios X em altas pressões, por dispersão em energia, e espectroscopia vibracional (Raman e de absorção no infravermelho). Neste capítulo também serão mencionadas algumas das equações de estado comumente empregadas na descrição da dependência com a pressão do volume de sólidos. Finalmente, será brevemente

discutido o procedimento empregado na realização dos *experimentos computacionais* com os clatratos de carbono e silício, e a filosofia segundo a qual este tipo de experimento se insere no contexto deste trabalho.

Os principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho serão detalhados, nesta Tese, em três capítulos consecutivos.

No Capítulo 3, serão descritos os resultados obtidos do estudo dos efeitos da pressão sobre os pirocloros de defeito NH_4NbWO_6 , RbNbWO_6 , CsNbWO_6 e p-WO_3 . Primeiramente, a estrutura cristalina do pirocloro de amônio, à pressão e temperatura ambiente, será revista, bem como as transições estruturais observadas com a variação da temperatura, complementando nossos resultados anteriormente apresentados nas Refs. [3] e [17]. O estudo comparativo dos pirocloros de amônio, rubídio, céσιο e p-WO_3 pretende determinar a influência do cátion NH_4^+ , Rb^+ ou Cs^+ (e H_3O^+ , no caso do pirocloro WO_3 parcialmente hidratado) sobre o comportamento destes pirocloros em altas pressões, em particular, sua influência sobre as pressões de transição e sobre o fenômeno de inserção de moléculas de água sob pressão.

A possível conexão entre a expansão térmica negativa e a amorfização em altas pressões do tungstato de zircônio será o tema discutido no Capítulo 4 desta Tese. Neste capítulo será descrita a síntese deste composto, sua caracterização por meio de difração de raios X, bem como os experimentos conduzidos em altas pressões, com a câmara de diamantes, incluindo medidas de difração de raios X por dispersão em energia e espectroscopia Raman. Também serão descritos os experimentos conduzidos com amostras pressionadas em câmaras de grande volume, especialmente os estudos de recristalização da fase amorfa do ZrW_2O_8 . Ao final, será descrita a observação de um interessante fenômeno de lixiviação seletiva do tungstato de zircônio, que levou à formação de ZrO_2 amorfo, bem como os estudos de recristalização em altas temperaturas, conduzidos com esta amostra.

No Capítulo 5, referente aos compostos com estrutura de clatrato, será descrito o procedimento de síntese do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, sua caracterização e os experimentos de difração de raios X, em altas pressões, realizados com a câmara de diamantes. Neste capítulo também serão apresentados os resultados obtidos de experimentos *computacionais*, conduzidos com diversos compostos de silício e carbono, com estrutura de clatrato. Será dada particular ênfase aos aspectos relativos à determinação da equação de estado destes compostos (alguns deles ainda puramente hipotéticos) e à discussão da real possibilidade de síntese e retenção metaestável dos “diamantes metálicos”, do tipo Na_8C_{46} .

No último capítulo desta Tese, as conclusões gerais obtidas no decorrer deste trabalho serão revistas e sucintamente discutidas em seu conjunto. Ao final, serão apresentadas algumas propostas para a continuação deste estudo. A Tese se encerra com um pequeno Apêndice, que descreve brevemente a aplicação da aproximação de Hartree-Fock ao cálculo da energia do estado fundamental de estruturas cristalinas.

Capítulo 2

Considerações gerais

Neste capítulo serão discutidos alguns aspectos gerais, relativos aos compostos de estrutura aberta, sua definição e os efeitos esperados da aplicação de altas pressões sobre este tipo de estrutura. Serão mencionados também alguns exemplos interessantes, retirados da literatura, que ilustram o comportamento - por vezes não-usual - da matéria, quando submetida a compressões extremas. A discussão prossegue com a descrição de alguns dispositivos experimentais empregados para a geração de altas pressões, especialmente a câmara de bigornas de diamante, bem como das técnicas experimentais que serão utilizadas, neste trabalho, para medidas *in situ*. O capítulo se encerra com uma breve análise dos assim chamados *experimentos computacionais* e a maneira pela qual estes se inserem no contexto do presente trabalho.

2.1 Compostos de estrutura aberta

Compostos de estrutura aberta são formalmente definidos como aqueles que apresentam “vazios” em suas estruturas [1]. Esta definição exige critérios para sua correta aplicação, pois, de certa forma, toda estrutura é, em maior ou menor grau, “aberta”. Um critério aplicável a esta situação é o chamado fator de empacotamento, definido como a fração do volume total que é ocupado pelas espécies químicas que formam a estrutura (dispostas espacialmente, sem sobreposição). Uma estrutura será considerada aberta com base na comparação entre o seu fator de empacotamento e os valores típicos exibidos por outras estruturas.

Considere a Tabela 2.1, que apresenta o fator de empacotamento de algumas estruturas cristalinas simples, bem como do pirocloro RbNbWO_6 , do tungstano de zircônio, ZrW_2O_8 , e do clatrato de carbono¹ C_{46} , que representam alguns compostos de estrutura aberta que serão objeto de estudo neste trabalho. Das estruturas consideradas, aquela formada por um arranjo cúbico de face centrada apresenta o maior fator de empacotamento, ligeiramente

¹Estrutura hipotética, ainda não confirmada experimentalmente.

inferior a 75%. Kepler, em 1611, concluiu que este constitui, de fato, o arranjo espacial mais denso de esferas rígidas de mesmo diâmetro².

Tabela 2.1: *Fator de empacotamento de algumas estruturas cristalinas simples e sua comparação com compostos estudados neste trabalho. O cálculo do fator de empacotamento do $RbNbWO_6$, ZrW_2O_8 e C_{46} foi feito a partir dos parâmetros de rede obtidos neste trabalho e dos raios iônicos da Ref. [18]. Os valores para a faujasita (uma espécie de zeolita) e ASU-31 (uma estrutura aberta de sulfeto de índio) foram obtidos da Ref. [19].*

Estrutura	Fator de empacotamento
cúbica de face centrada	$\frac{\pi}{\sqrt{18}} \approx 0.7405$
cúbica de corpo centrada	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 0.6802$
cúbica simples	$\frac{\pi}{6} \approx 0.5236$
estrutura de diamante	$\frac{\pi\sqrt{3}}{16} \approx 0.3401$
pirocloro, $RbNbWO_6$	0.48
tungstato de zircônio, ZrW_2O_8	0.51
clatrato de carbono, C_{46}	0.30
faujasita	0.43
ASU-31	0.18

Os vazios presentes em compostos de estrutura aberta podem ter diferentes tamanhos característicos, desde alguns Ångstrons até centenas de Ångstrons, e podem se apresentar na forma de cavidades, canais ou planos. A expressão estrutura aberta claramente evoca compostos passíveis de fenômenos de inserção, tais como as várias zeolitas, mas não é restrita a compostos com este tipo de propriedade. Na verdade, a definição empregada neste trabalho é bastante ampla. Considere, por exemplo, um composto cristalino formado pelo empacotamento de esferas rígidas de mesmo diâmetro, dispostas de acordo com a estrutura de diamante. O fator de empacotamento deste composto, como consta da Tabela 2.1, é de apenas 34.0%. É, portanto, razoável pensar na estrutura de diamante como uma estrutura relativamente aberta³. De fato, vista ao longo das direções cristalograficamente equivalentes $\langle 110 \rangle$ ⁴, a estrutura de diamante apresenta “canais”, tal como ilustra a Fig. 2.1.

²Esta afirmação, conhecida como conjectura de Kepler, foi provada formalmente apenas em 1998, por T. C. Hales [20–23]. A demonstração, que não se restringe apenas a estruturas periódicas, compreende algumas centenas de páginas e foi realizada em parte com auxílio de computadores e programas de aritmética intervalar. Junto com o último teorema de Fermat, a conjectura de Kepler constitui um daqueles desafios matemáticos de enunciado simples, mas de solução absolutamente não-trivial. Ambos os problemas faziam parte da famosa lista elaborada por Hilbert, em 1900.

³Apesar do pequeno fator de ocupação, a extrema rigidez das ligações C-C no carbono diamante conferem pouca flexibilidade a este composto. O mesmo não se pode dizer com respeito ao silício e ao germânio com estrutura de diamante, pois ambos sofrem transições de fase quando submetidos a altas pressões.

⁴Nesta Tese utilizar-se-á, seguindo as recomendações da International Union of Crystallography (IUCr), a seguinte notação: um símbolo como hkl, sem parênteses, é entendido como uma reflexão ou pico de Bragg,

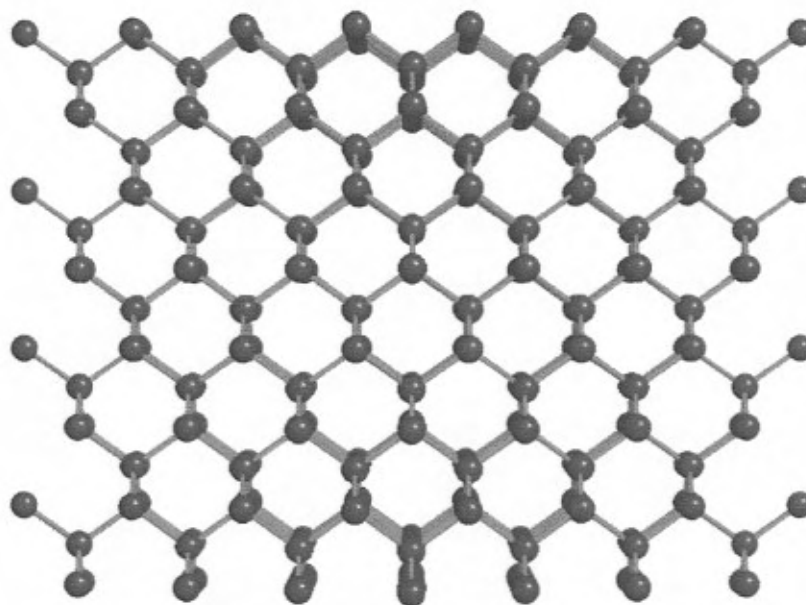


Figura 2.1: *Detalhe da estrutura de diamante. Vista dos “canais” ao longo da direção [110]. A seção transversal destes canais apresenta uma forma alongada, cujo eixo maior mede cerca de 1.41 Å, e o eixo menor, 0.98 Å. Estes canais são, portanto, por demais estreitos para permitirem a intercalação da grande maioria das espécies químicas, sem deformação da rede hospedeira.*

Compostos de estrutura aberta frequentemente apresentam canais, que facilitam a difusão de espécies químicas, aumentando assim enormemente sua área superficial. São, assim, muito utilizados como catalisadores, principalmente quando se torna possível funcionalizar quimicamente a superfície interna dos canais ou das cavidades [24]. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, da sigla inglesa) recomenda algumas definições que se aplicam a materiais porosos. Assim, materiais que apresentam poros com diâmetro menor que 20Å, tal como a grande maioria das zeolitas, são chamados microporosos. Materiais com diâmetro de poro entre 20Å e 500Å são referidos como mesoporosos, enquanto aqueles com poros de diâmetro superior a 500Å são chamados macroporosos [1].

Além do pequeno fator de empacotamento, outra característica dos compostos de estrutura aberta é sua relativa flexibilidade, que se traduz em termos do pequeno volume de ativação associado a eventuais rearranjos atômicos, seja devido à presença de vazios na estrutura, seja devido à sua flexibilidade intrínseca, como é o caso da estrutura do tungstato de zircônio, que será o tema do Capítulo 4 desta Tese.

(hkl) um plano ou conjunto de planos, [hkl] uma direção, {hkl} uma forma e <hkl> todas as direções cristalográficamente equivalentes do tipo [hkl].

Nos últimos anos tem havido um grande interesse na obtenção e aplicação de materiais nanoestruturados, grande parte deles consistindo de materiais porosos, com estruturas abertas [25]. Este interesse pode ser avaliado pelo número significativo de publicações, em revistas de alto impacto científico, de artigos tratando do desenvolvimento de técnicas de preparação e de aplicações tecnológicas de materiais nanoestruturados. Com relação a este aspecto, considere, por exemplo, o auto-ordenamento (*self-assembly*) de estruturas mesoscópicas abertas, tridimensionais [26], a preparação de materiais macroporosos com cavidades esferoidais altamente ordenadas [27–29], a confecção de cápsulas moleculares, com a capacidade de isolar quimicamente as espécies hóspedes [30,31] e também de estruturas cristalinas com cavidades e canais gigantes, com diâmetros superiores a 20Å [19, 32], além dos chamados “cristais fotônicos”, materiais microestruturados nos quais a constante dielétrica é periodicamente modulada em uma escala de comprimento comparável ao comprimento de onda da luz visível [33].

Nosso interesse no estudo de compostos de estrutura aberta irá se concentrar nos aspectos relativos aos efeitos oriundos da aplicação de altas pressões sobre este tipo de estrutura. De acordo com o princípio de LeChatelier-Braun [34], podemos esperar que a aplicação de altas pressões sobre compostos de estrutura aberta promova transições de fase para estruturas mais densas, sejam elas cristalinas ou amorfas, bem como outros fenômenos interessantes, como reações de inserção, sempre tendo como principal força motriz a redução do volume total do sistema. A presença de vazios confere a estes compostos uma maior flexibilidade, permitindo que ocorram rearranjos estruturais, mesmo quando estes compostos são submetidos a pressões relativamente moderadas. Além disso, o processamento de compostos de estrutura aberta, em altas pressões, pode levar à formação de novas fases potencialmente interessantes, do ponto de vista de suas aplicações tecnológicas. Um exemplo disto é a recente síntese, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, de um novo material termoelétrico de estrutura aberta, $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

Conforme mencionado na Introdução, nesta Tese serão descritos os resultados obtidos no estudo do comportamento sob altas pressões de alguns compostos com estrutura aberta, a saber, pirocloros de defeito com estequiometria AB_2O_6 ($\text{A}=\text{NH}_4$, Rb, Cs; $\text{B}=\text{Nb}$, W), tungstato de zircônio (ZrW_2O_8) e clatratos do tipo I de silício e carbono (Si_{46} , $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, C_{46} , Na_8C_{46} , $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$). Neste estudo, serão utilizadas técnicas experimentais e computacionais (em experimentos *reais* e *computacionais*), de forma complementar, buscando aproveitar ao máximo a sinergia entre estas distintas abordagens para a solução dos problemas científicos propostos.

No que segue, serão revistos alguns dos principais efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada, os meios pelos quais se reproduzem em laboratório estas condições extremas de pressão e as técnicas experimentais e computacionais que serão empregadas neste trabalho.

2.2 Efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada

Dentre as variáveis físicas, a pressão é uma das que apresenta o maior intervalo de variação, cobrindo cerca de 60 ordens de magnitude [35]. De fato, no limite superior, temos a pressão no centro de estrelas de nêutrons, que é de cerca de 10^{30} atmosferas. No outro extremo, a pressão parcial de hidrogênio no mais remoto vácuo intergalático é algo em torno de 10^{-32} atmosferas. Por altas pressões subentende-se pressões acima de 10 kbar, ou cerca de 10000 atmosferas, 10 vezes maior, portanto, que a pressão máxima atingida nas fossas marinhas mais profundas do oceano Pacífico⁵.

A aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada induz a uma miríade de efeitos físicos interessantes. Em primeiro lugar, a compressão da matéria leva a um empacotamento atômico mais denso, frequentemente acompanhado de mudança no número de coordenação. Um exemplo disto é a seqüência de polimorfos da sílica, SiO_2 , que se formam em condições de altas pressões⁶.

Em condições extremas de pressão, as propriedades exibidas pelos materiais podem ser completamente diferentes daquelas observadas à pressão ambiente. Isto não é de todo surpreendente, uma vez que a variação energética provocada pela compressão da matéria, dentro dos limites da técnica atualmente disponível, é da mesma ordem da energia de ligação química (vide, adiante, o exemplo do iodeto de cério).

A maior compactação da matéria sob altas pressões pode levar a transições do tipo isolante \rightarrow condutor, acompanhadas, ou não, de transições estruturais. Isto pode ocorrer mesmo com materiais que originalmente exibiam um *gap* significativo entre as bandas de valência e de condução. Considere, por exemplo, o efeito da aplicação de altas pressões sobre o iodo [35]. À pressão ambiente, o iodo é um sólido molecular (I_2), semiconductor. Quando comprimido até 20 GPa (cerca de 200.000 atmosferas), as unidades moleculares de I_2 são rearranjadas de maneira mais compacta, fechando o *gap* entre as bandas de valência e de condução, de modo que o iodo torna-se um metal molecular. Após uma seqüência de transições estruturais, acima de 50 GPa (e até pelo menos 275 GPa), as moléculas de I_2 se dissociam, e o iodo constitui um metal monoatômico, com estrutura cúbica de face centrada, e exibe supercondutividade em baixas temperaturas [40].

⁵A unidade de pressão no Sistema Internacional (SI) é o Pascal (Pa), que corresponde à pressão gerada por uma força de 1 Newton aplicada sobre uma superfície de 1 m^2 . Na Física de altas pressões, faz-se uso freqüente das seguintes unidades: 1 GPa (Gigapascal) = 10^9 Pa = 10 kbar (kilobares) = 9869 atm (atmosferas).

⁶A seqüência de transições polimórficas α -quartzo \rightarrow coesita \rightarrow stishovita \rightarrow CaCl_2 \rightarrow α - PbO_2 \rightarrow $\text{Pa}\bar{3}$ é acompanhada pela mudança de coordenação do silício, de 4 para 8. A natureza das fases pós-stishovita da sílica é, atualmente, um dos grandes temas da Física de altas pressões, em grande parte devido ao interesse geofísico envolvido nesta questão. A literatura a este respeito é bastante ampla. Veja, por exemplo, as Refs. [36–39].

Outro exemplo interessante dos efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada é a formação dos compostos de van der Waals [40–43]. Estes compostos exóticos parecem desafiar todas as regras de reatividade química. Assim é que, em altas pressões, um gás inerte como o hélio forma um sólido molecular com estequiometria $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$, justamente com uma das moléculas quimicamente mais estáveis, N_2 [41]. Outros compostos deste tipo incluem $\text{Ne}(\text{He})_2$, $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$, $(\text{H}_2)_4(\text{O}_2)_3$ e $\text{Ar}(\text{O}_2)_3$.

Outra área de intensa pesquisa na comunidade de altas pressões é a metalização do hidrogênio, o “Santo Graal” da Física da Matéria Condensada⁷. O hidrogênio é, de longe, o elemento químico mais abundante no Universo. Assim, o estudo experimental de seu comportamento em condições de alta pressão (e temperatura) é fundamental, não apenas para o teste das várias abordagens teóricas já aplicadas a este problema, mas também para ampliar nossa compreensão acerca da estrutura interna de estrelas e planetas jovianos, massivos e ricos em hidrogênio.

Preparado pela primeira vez em laboratório há cerca de um século, o hidrogênio sólido é um isolante elétrico, com um *gap* de cerca de 15 eV, e constitui o único exemplo conhecido de sólido quântico molecular. As moléculas de H_2 têm massa tão reduzida e interagem tão fracamente entre si que, mesmo no estado sólido, em baixas pressões, apresentam completa liberdade rotacional.

No entanto, a simplicidade da molécula de hidrogênio é apenas superficial. Na realidade, a pequena massa do próton (em comparação com a de outros núcleos atômicos) torna a aproximação de Born-Oppenheimer de pouca valia na descrição teórica do hidrogênio sólido⁸. Para se ter uma idéia, no sólido cristalino diatômico, a amplitude do movimento de ponto-zero das moléculas de H_2 , em torno de sua posição de equilíbrio, é de cerca de 18% do parâmetro de rede [45]. Desta forma, uma descrição teórica adequada do H_2 sólido implica em que elétrons e núcleos sejam similarmente e simultaneamente tratados como entidades quânticas. Junte-se a isto as várias transições orientacionais e estruturais exibidas pelo hidrogênio sólido em altas pressões [46] e teremos uma idéia do desafio inerente à descrição teórica, de primeiros princípios, do comportamento deste sistema [47].

Wigner e Huntington foram os primeiros a prever, já em 1935, a metalização do hidrogênio em altas pressões [48]. Isto deveria acontecer, segundo estes autores, acima de 25 GPa. Hoje, este limite já foi superado em mais de uma ordem de grandeza. De fato, em experimentos recentes não se observou a transição para o estado condutor até uma pressão limite de

⁷Veja, por exemplo, os números 5-6, do volume 16 do periódico *High Pressure Research* (2000), que são inteiramente dedicados ao estudo do comportamento do hidrogênio sob altas pressões. Veja também a Ref. [44].

⁸Na descrição quântica de sistemas poliatômicos, a aproximação universalmente adotada consiste em separar o movimento dos elétrons e dos núcleos. Estes últimos são tratados classicamente, enquanto que a distribuição eletrônica é obtida, a cada passo, resolvendo a equação de Schrödinger para os elétrons submetidos ao potencial gerado pela configuração estática dos núcleos.

342±10 GPa, à temperatura ambiente [49]. Nestas condições, a densidade do hidrogênio sólido aumenta por um fator de doze vezes. Há, por outro lado, evidências de uma fase fluida, condutora, gerada dinamicamente em experimentos de compressão por ondas de choque, a 140 GPa e cerca de 3000 K [50,51]. Os experimentos computacionais mais recentes sugerem que a transição para a fase metálica, molecular, deva ocorrer em pressões estáticas em torno de 400 GPa [48].

Curiosamente, resultados computacionais igualmente recentes sugerem que o lítio metálico (cuja estrutura de bandas, à pressão ambiente, é similar à de um sistema de elétrons livres) é instável frente à formação de pares atômicos em altas pressões [52]. Este metal alcalino segue, aparentemente, o caminho inverso àquele segundo o qual supunha-se que o hidrogênio molecular, em altas pressões, viria a se tornar um metal alcalino, monoatômico. Pelo contrário, há evidências que sugerem que os metais alcalinos podem, eventualmente, constituir sólidos moleculares isolantes, sob grande compressão. Ao que parece, a questão da metalização do hidrogênio em altas pressões ainda reserva surpresas para o futuro.

Os exemplos citados até aqui constituem uma pequena amostra, arbitrariamente escolhida, dos efeitos que são observados quando a matéria é submetida a condições extremas de compressão. Muitos outros fenômenos interessantes foram descritos desde os trabalhos pioneiros de Percy Bridgman, na Universidade de Harvard, que deram início, na primeira década do século XX, à moderna Física de altas pressões⁹ [53]. O leitor interessado pode consultar os vários artigos de revisão do tema, disponíveis na literatura, dentre os quais, as Refs. [35, 54–58].

A utilização de altas pressões no estudo de materiais tem se tornado progressivamente mais importante nos últimos anos, e o intervalo de pressão e temperatura acessível experimentalmente tem sido constantemente ampliado. No limite atual da técnica, há quem reivindique ter reproduzido, em laboratório, condições de pressão estática da ordem de 560 GPa [59]. Também é possível, simultaneamente à aplicação da pressão, obter-se temperaturas de cerca de 5000 K, mediante aquecimento da amostra por pulsos de laser [54]. A Fig. 2.2 apresenta a evolução do domínio de pressão e temperatura acessíveis em laboratório, comparado com as condições típicas encontradas no interior da Terra e de planetas gigantes como Júpiter e Saturno.

A aplicação de altas pressões provoca, em geral, alterações da energia livre dos materiais muito superiores àquelas obtidas pela simples variação da temperatura [54]. A Fig. 2.3 ilustra a comparação entre a variação da energia livre do iodeto de cério (CsI) - relativa ao valor à pressão e temperatura ambiente - em função da variação da pressão e temperatura. A modificação da energia livre induzida pela compressão até 80 GPa chega a ser mesmo

⁹P. W. Bridgman foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 1946, “pela invenção de um aparato para a produção de pressões extremamente altas e pelas descobertas feitas com ele no campo da Física de altas pressões” [59].

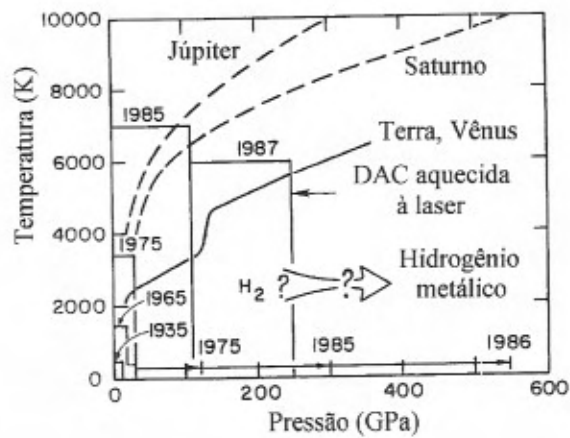


Figura 2.2: Extensão dos limites de pressão e temperatura acessíveis em laboratório. A curva contínua representa o perfil de pressão-temperatura no interior de planetas terrestres, enquanto as curvas tracejadas representam as condições típicas de Júpiter e de Saturno. Adaptado da Ref. [54].

superior à variação observada durante a vaporização de CsI à pressão ambiente (cerca de 2.0 eV/molécula).

A utilização da pressão como parâmetro termodinâmico de controle no estudo do equilíbrio de fases tem uma peculiaridade adicional: ao contrário da temperatura, a variação de pressão provoca mudanças na energia livre do sistema, sem alterar diretamente a cinética do processo que se está estudando. Dependendo do tipo de transição de fase a que o material se submete, a simples inversão da estabilidade relativa de duas fases não é suficiente para provocar a transição, de modo que o aspecto cinético não pode ser desprezado. Assim, a aplicação de altas pressões permite alterar a estabilidade relativa entre diferentes fases de um material, deixando a temperatura como parâmetro auxiliar de controle da cinética do processo de transição.

Recentemente, o desenvolvimento e a maior facilidade de acesso a equipamentos para geração de altas pressões, tem levado a um número crescente de aplicações desta técnica na síntese de novos materiais. Este processo teve início na década de 50, com a produção industrial de diamante sintético, para aplicações em ferramentas de corte e abrasão, que hoje constitui um mercado bilionário [60].

Se o diamante é, por excelência, a referência mais conhecida de material que atualmente é preparado artificialmente, em condições de alta pressão (e temperatura), outros exemplos podem ajudar a compreender em que medida a aplicação de altas pressões tem se tornado uma ferramenta importante, não só para a Física ou Geofísica, mas também para a Ciência dos Materiais.

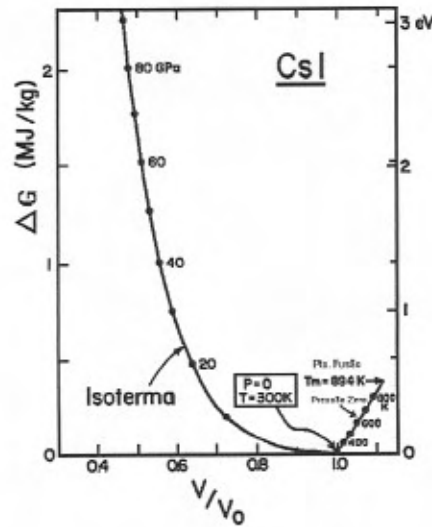


Figura 2.3: *Varição da energia livre do CsI em função do volume relativo, sob compressão, à temperatura ambiente, e sob aquecimento, à pressão ambiente. Os valores de energia livre são expressos relativamente ao valor correspondente à pressão e temperatura ambiente. Adaptado da Ref. [54].*

Considere, por exemplo, o composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Sintetizado e sinterizado em altas pressões, esta cerâmica apresenta, atualmente, a maior temperatura de transição para o estado supercondutor, cerca de 164 K, a 30 GPa [59].

Técnicas de altas pressões também são utilizadas comumente no estudo de rotas de síntese para a produção de novos materiais de alta dureza, tal como o nitreto de boro cúbico (cBN). Este material, que não é encontrado na natureza, hoje é produzido artificialmente em escala industrial, e constitui o segundo material mais duro conhecido pelo homem, sendo superado apenas pelo diamante. A busca por materiais de dureza intermediária entre a do cBN e a do diamante, e que possam ser usados na usinagem de materiais ferrosos (para os quais as ferramentas diamantadas são inadequadas) é outro aspecto de grande interesse tecnológico, no qual a aplicação de altas pressões desempenha um papel fundamental. Basta citar, por exemplo, os esforços atualmente dispendidos para a síntese da fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, prevista teoricamente por Liu e Cohen, em 1989 [61,62], da qual se espera uma dureza similar (se não superior) à do diamante. Outros exemplos da aplicação de altas pressões na síntese de materiais de alta dureza podem ser citados, entre eles os estudos de óxidos de silício e de metais de transição, com módulo volumétrico e dureza bastante elevados [63,64], além de fases polimerizadas de fulerenos [59].

Um aspecto importante relacionado à aplicação de técnicas de altas pressões em Ciência dos Materiais é sua utilização na sinterização de materiais refratários. A aplicação de altas

pressões promove um contato mais íntimo entre as partículas, o que reduz sensivelmente o tempo de sinterização. Isto é particularmente importante quando se quer reduzir os efeitos indesejáveis do processo de sinterização, tal como o crescimento de grão, ou quando a aplicação de altas temperaturas promove alguma transição de fase. Neste caso, faz-se necessária a sinterização a frio, como para a γ -Al₂O₃ [65].

Outros exemplos recentes de materiais preparados sob condições de alta pressão (e, eventualmente, alta temperatura) incluem novos semicondutores e materiais termoelétricos, tal como LaCo₄Sb₁₂, atualmente em estudo em nosso laboratório e, também, a formação de compostos covalentes de CO₂, análogos aos polimorfos da sílica [66–71]. A técnica de altas pressões tem encontrado aplicação até mesmo em estudos biológicos, nos quais se procura determinar as condições limites sob as quais a vida pode se desenvolver [58]. Outras aplicações interessantes da técnica de altas pressões à Ciência dos Materiais podem ser encontradas nas Refs. [59, 60, 72].

2.3 A geração de altas pressões

O dispositivo pioneiro na geração de altas pressões foi a câmara pistão-cilindro. Na sua versão mais simples, este dispositivo consiste de um cilindro, feito de material com alta resistência mecânica, dentro do qual é posta a amostra, entre dois pistões. A pressão é gerada pela compressão uniaxial da amostra, pela aplicação de uma força atuando diretamente sobre os pistões. Dadas as limitações de resistência dos materiais disponíveis, este dispositivo se limita à geração de pressões de, no máximo, algumas poucas dezenas de kilobares. Este limite pode ser estendido, mediante o cintamento do cilindro, com anéis embutidos sob interferência. Desta forma, o cilindro central (ou núcleo da câmara) fica submetido previamente a uma tensão radial, de fora para dentro. Dependendo do tipo de câmara, a utilização de núcleos de metal duro¹⁰ ou diamante sinterizado, bem como de gaxetas cerâmicas para a contenção da amostra, com geometria otimizada, permite a obtenção de pressões da ordem de 20 GPa e temperaturas superiores a 2300 K (por aquecimento direto, através da amostra, ou indireto, com o uso de um forno de grafite), com amostras de volume típico da ordem de algumas dezenas de milímetros cúbicos. Esta quantidade de material é suficiente para permitir a aplicação da grande maioria das técnicas de análise de materiais (inclusive difração de nêutrons). Atualmente, a análise das amostras processadas em câmaras de grande volume geralmente é conduzida *a posteriori*, e não durante a aplicação da pressão¹¹. Estas câmaras de grande volume encontram grande aplicação na síntese de materiais (inclusive a nível industrial, como se dá com a preparação de diamante e nitreto de boro cúbico sintéticos) e,

¹⁰Compacto de WC sinterizado com cobalto.

¹¹Há exceções, como a câmara Paris-Edimbourg, com a qual se realizam experimentos de difração de raios X e nêutrons de amostras submetidas, simultaneamente, a altas pressões e altas temperaturas [73].

também, na sinterização de materiais refratários [74–77].

O limite de pressão estática, acessível experimentalmente, pode ser ampliado, em uma ordem de grandeza, com o emprego da câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla para *Diamond Anvil Cell*). Isto se dá, entretanto, às custas de uma considerável diminuição da massa da amostra, que agora é limitada a uns poucos microgramas. Conseqüentemente, uma das grandes realizações da Física de altas pressões foi, justamente, o desenvolvimento e a implementação de uma série de técnicas analíticas para utilização em conjunto com a DAC. Dessa forma, apesar da reduzida quantidade de amostra, hoje é possível realizar, *in situ*, com a DAC, uma série de medidas espectroscópicas (incluindo espectroscopia Raman, Brillouin e de absorção no infravermelho), medidas elétricas (como resistividade e efeito Hall), magnéticas (com câmaras especialmente confeccionadas com ligas de Cu-Be), ressonância magnética nuclear, difração de raios X por dispersão em energia e dispersão angular, viscosidade, entre outras. Para uma revisão das técnicas experimentais implementadas em altas pressões em conjunto com a DAC, o leitor interessado pode consultar as Refs. [35, 56, 57, 75].

Os experimentos em altas pressões descritos neste trabalho foram realizados utilizando uma câmara de bigornas de diamantes (DAC) do tipo Piermarini-Block [78]. As origens deste dispositivo remontam ao final da década de 50 quando Jamieson, Lawson e Nachtrieb, da Universidade de Chicago e Weir *et al*, do National Bureau of Standards (NBS)¹², propuseram, independentemente, duas versões diferentes da DAC [56]. Desde então, o projeto de câmaras de diamantes tem progredido continuamente, de tal forma que atualmente dispõe-se de câmaras adaptadas às mais diversas técnicas de investigação experimental.

O princípio básico da DAC é de fácil compreensão e está ilustrado na Fig. 2.4. Por tratar-se do material mais duro conhecido do homem, o diamante é uma excelente escolha para as bigornas, em substituição ao aço, ou mesmo metal duro, utilizados nos sistemas geradores de altas pressões de grande volume, brevemente descritos anteriormente nesta Tese.

Os diamantes, na forma “brilhante”, têm sua extremidade lapidada paralelamente à base, até um diâmetro de cerca de 0.5 mm. A planicidade das faces opostas dos dois diamantes é verificada, após assentamento dos diamantes na DAC, mediante a observação, sob luz branca, das franjas de interferência. Um dos diamantes é fixo a uma base cilíndrica, cuja posição horizontal pode ser ajustada mediante três parafusos de fixação lateral. O outro diamante, por sua vez, é montado sobre um hemisfério móvel, o que permite que se ajuste o paralelismo entre as faces opostas dos dois diamantes. A Fig. 2.5 apresenta um diagrama da DAC utilizada neste trabalho, com algumas de suas principais características.

A escolha do tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica experimental a que ela se destina [80]. As duas câmaras de diamantes utilizadas neste trabalho foram construídas nas oficinas do Instituto de Física da UFRGS. Uma das câmaras é especialmente adaptada

¹²Hoje National Institute of Standards and Technology (NIST).

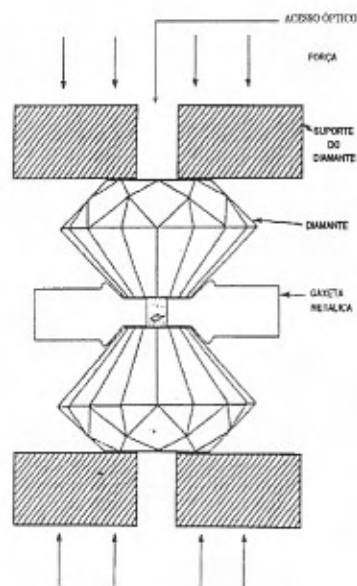


Figura 2.4: Esquema sucinto, ilustrando o princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC).

para a realização de medidas de difração de raios X por dispersão em energia, enquanto que a outra foi montada com diamantes de alta pureza, adequados para as medidas de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho.

Os diamantes, além de servir como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico à amostra, permitindo a realização de diversas medidas espectroscópicas, no intervalo de comprimento de onda entre o infravermelho e o ultravioleta próximo ($E \leq 5$ eV), assim como medidas que utilizem raios X de energia superior a 10 keV [81,82].

Após a introdução das câmaras de bigornas de diamantes, três desenvolvimentos posteriores da técnica de altas pressões merecem destaque:

1. a utilização de gaxetas metálicas entre as bigornas de diamantes;
2. a introdução de meios transmissores de pressão e,
3. a técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão no interior da DAC.

A gaxeta onde será acondicionada a amostra é preparada a partir de uma lâmina metálica, com cerca de 1 cm de aresta, pré-impressa entre os dois diamantes. No centro desta impressão é aberto um orifício circular, com diâmetro da ordem de $300 \mu\text{m}$. Em seguida, a gaxeta é fixa, com cola de secagem rápida, sobre um dos diamantes, observando-se a mesma orientação na qual ela foi pré-impressa.

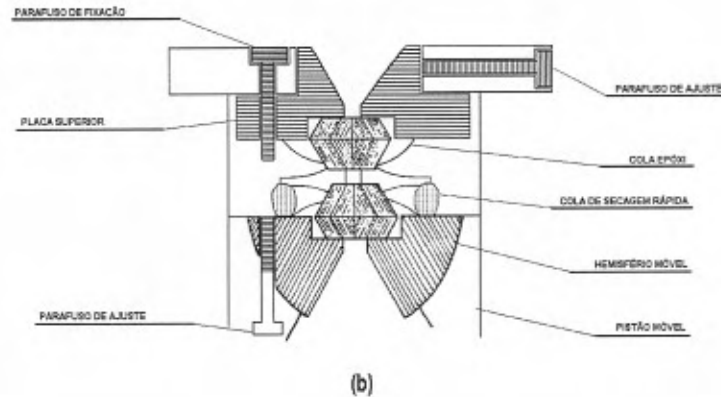
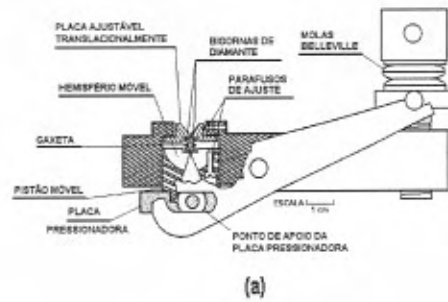


Figura 2.5: (a) DAC tipo Piermarini-Block e (b) detalhe do sistema de posicionamento dos diamantes e fixação da gaxeta metálica com a amostra. Adaptado da Ref. [79].

No caso particular deste trabalho, a gaxeta empregada consiste de uma chapa de liga Waspaloy[®], de alta tenacidade, com espessura inicial de cerca de 350 μm , pré-imprensa até uma espessura de 100 a 70 μm . A amostra a ser submetida a alta pressão é acondicionada no interior de um orifício de 300 μm de diâmetro, no centro da impressão. Isto representa uma quantidade de material da ordem de umas poucas dezenas de microgramas.

Junto com a amostra, um pequeno cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{+3}) é posto no orifício da gaxeta metálica. Seu espectro de fluorescência servirá para a medida de pressão no interior da DAC, como se verá a seguir. Finalmente, o orifício da gaxeta é inundado com o meio transmissor de pressão, fechando-se a DAC em seguida para evitar a evaporação do mesmo.

A gaxeta metálica exerce duas funções igualmente importantes, pois serve de contenção para a amostra e o meio transmissor de pressão (melhorando a condição de hidrostaticidade) e garante sustentação lateral às bigornas de diamante, evitando tensões trativas na ponta do diamante, que poderiam provocar sua ruptura.

Um meio transmissor de pressão muito conveniente, do ponto de vista experimental, consiste de uma mistura de metanol-etanol-água na proporção de 16:3:1, em volume [83].

Com essa mistura, é possível a geração de pressões de até 14.4 GPa, mantendo a amostra sob condições hidrostáticas. Acima desta pressão, o meio sofre uma transição vítrea. Outros meios transmissores, utilizados em condições moderadas de pressão, incluem óleo de silicone [84], misturas de metanol-etanol (4:1) [85,86], pentano-isopentano, entre outros [75].

O intervalo de pressões geradas sob condições de razoável hidrostaticidade pode ser estendido até cerca de 100 GPa com a utilização de gases raros - Xe, Ar, He - ou hidrogênio, como meios transmissores de pressão¹³. Esses gases são introduzidos no orifício da gaxeta a baixa temperatura ou, alternativamente, em alta pressão [57].

A estimativa, com exatidão e precisão, do valor da pressão a que as amostras se encontram submetidas, em experimentos com da DAC, constitui um problema de Metrologia dos mais interessantes¹⁴. Acima de uns poucos GPa, a deformação plástica e o atrito interno entre os componentes dos diversos dispositivos geradores de altas pressões impede que a pressão atuando sobre a amostra seja estimada diretamente, a partir de sua definição formal, como a razão entre a força e a área sobre a qual ela é aplicada. A evolução da técnica de geração de altas pressões teve, portando, de ser acompanhada do desenvolvimento de procedimentos experimentais que permitam avaliar indiretamente a pressão à qual se está submetendo o material em estudo.

Antes da introdução da técnica do rubi, a medida da pressão no interior da DAC era obtida a partir da análise do espectro de difração de raios X de uma substância padrão (NaCl, por exemplo), cuja equação de estado já fosse conhecida por outros meios. Este método apresenta, entre outros inconvenientes, a demora na obtenção do espectro de difração do calibrante de pressão. Piermarini *et al.* [88] propuseram, em 1975, a utilização da linha R_1 de fluorescência do rubi, como calibrante de pressão. À pressão e temperatura ambiente, a linha R_1 do duplete de fluorescência do rubi apresenta um comprimento de onda de cerca de 6942 Å, que varia linearmente com a pressão. Piermarini e seus colaboradores utilizaram como padrão primário de pressão a equação de estado do NaCl, calculada por Decker a partir de potenciais interiônicos semi-empíricos [89–91]. Observando conjuntamente o espectro de difração de NaCl e o deslocamento da posição do pico de fluorescência R_1 do rubi, em função da pressão, Piermarini *et al.* puderam estabelecer uma escala de pressão baseada na medida do espectro de fluorescência do rubi, a saber,

$$P(GPa) = 0.274(\lambda - \lambda_0) \quad (2.1)$$

¹³Existem circunstâncias excepcionais em que a geração de tensões não-hidrostáticas é desejável. Tal é, por exemplo, o caso de uma técnica recentemente desenvolvida para a estimativa das constantes elásticas de materiais submetidos a condições de pressão e temperatura típicas do interior do nosso planeta, por meio da análise do espectro de difração de raios X no plano radial de uma amostra comprimida uniaxialmente [87].

¹⁴Basta citar, como exemplo, que boa parte do recente artigo de Narayana *et al.* [49], relativo à tentativa de metalização do H₂ a 342 GPa, foi devotado à estimativa da pressão à qual a amostra foi submetida naquele experimento.

onde λ (em \AA) é o comprimento de onda da linha R_1 do espectro de fluorescência do rubi à pressão P e λ_0 o valor equivalente, à pressão ambiente. Posteriormente, Mao *et al.* [92] estenderam o limite de pressão acessível à técnica do rubi até cerca de 100 GPa, observando um desvio da linearidade acima de 30 GPa. Mais recentemente, Chen e Silvera demonstraram a viabilidade técnica da excitação e observação do espectro de fluorescência do rubi a pressões de até 250 GPa [93].

Além de possibilitar a medida da pressão a que a amostra se encontra submetida dentro da DAC, a técnica de fluorescência do rubi fornece um meio de verificar a condição de hidrostaticidade do meio, pois a largura dos picos do dubleto aumenta consideravelmente à medida que o rubi é sujeito a tensões deformativas¹⁵, tal como ilustra a Fig. 2.6 [85,94].

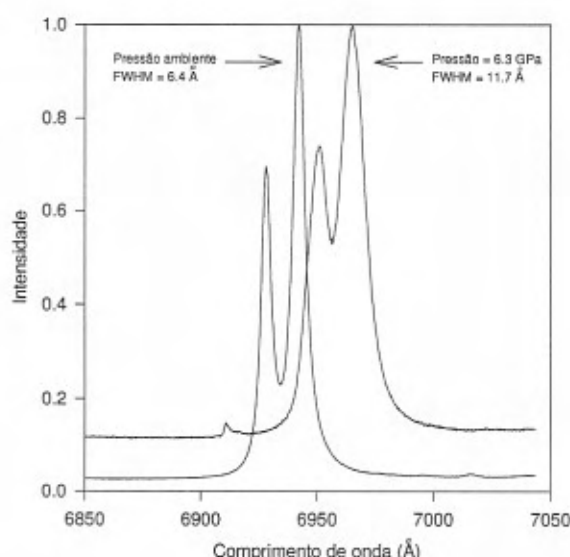


Figura 2.6: *Evolução do dubleto de fluorescência do rubi (R_2, R_1 , da esquerda para a direita) com a pressão. O meio transmissor de pressão, neste caso, é NaCl. Na legenda, FWHM (da sigla inglesa para Full Width at Half Maximum) representa o valor da largura a meia altura do pico R_1 do dubleto de fluorescência do rubi. O pequeno pico, que aparece em torno de 6910 \AA , no espectro obtido a 6.3 GPa, corresponde ao pico Raman do modo totalmente simétrico do diamante que constitui a bigorna da DAC.*

Como complemento às técnicas de geração de altas pressões estáticas, vamos agora descrever sucintamente dois outros recursos experimentais utilizados na Física de altas pressões. No limite extremo das técnicas de alta pressão, atualmente temos os experimentos nos quais

¹⁵Tensões que atuam em uma direção definida no espaço e, portanto, de maneira não-isotrópica.

a pressão é gerada dinamicamente por meio de ondas choque. Estas podem ser provocadas por feixes de laser de grande potência ou por detonações de explosivos, químicos ou nucleares. Nestes experimentos, uma onda de choque propaga-se pela amostra, comprimindo (e aquecendo adiabaticamente) o material à sua frente. Trata-se, portanto, de experimentos dinâmicos, nos quais as medidas *in situ* são feitas no breve intervalo de tempo durante o qual a onda atravessa a amostra. Com esta técnica é possível atingir pressões extremamente elevadas, da ordem de terapascal [95]. No entanto, o aquecimento da amostra complica significativamente a determinação da equação de estado isotérmica do material, pois a compensação do efeito da temperatura depende do conhecimento de outras propriedades da amostra que se está estudando [96]. Além disso, o equipamento necessário para a geração das ondas de choque e o caráter transiente destes experimentos, que dificulta sobremaneira a aplicação de métodos tradicionais de análise, limitam a utilização desta técnica a poucos centros de pesquisa.

Usada há muito tempo como um procedimento de teste de materiais, a medida de dureza, por meio de microimpressões, constitui outro processo no qual são geradas altas pressões. De fato, a aplicação de uma ponteira de diamante sobre a superfície de materiais de razoável dureza pode levar à geração de pressões bastante elevadas (dezenas ou mesmo centenas de GPa) no ponto de contato. Esta pressão, acompanhada de tensões cizalhantes, pode induzir efeitos distintos daqueles observados em condições de compressão isotrópica. Entre os sistemas estudados sob estas condições e que exibem transições de fase, encontram-se o silício e, até mesmo, o diamante [97–99].

2.3.1 Difração de raios X por dispersão em energia

A obtenção de espectros de difração de raios X de boa qualidade, de amostras consistindo de uns poucos microgramas de material, e submetidas a pressões elevadas, constitui um notável desafio experimental. Uma das técnicas de difração empregadas nestes casos, e nesta Tese, em particular, é a difração de raios X por dispersão em energia. Nos experimentos de difração de raios X em alta pressão realizados neste trabalho, foi usada radiação de frenagem, policromática (*Bremsstrahlung*), proveniente de um tubo de tungstênio, operando a uma tensão de aceleração de 45 kV e uma corrente de 20 mA no filamento aquecido. A radiação assim produzida é colimada mediante um tubo cilíndrico, de aço, cuja extremidade converge para um capilar de carboneto de tungstênio, com 160 μm de diâmetro. O diâmetro do feixe de raios X é suficientemente pequeno para que, mediante um cuidadoso alinhamento da DAC, não sejam observados picos de difração do material da gaxeta.

A Fig. 2.7 mostra, de forma esquemática, o arranjo experimental utilizado nos experimentos de difração de raios X por dispersão em energia. A inclusão de uma primeira fenda (com largura de, aproximadamente, 200 μm), próxima à amostra, tem por finalidade reduzir a fração da radiação espalhada pelos diamantes que atinge o detector, reduzindo assim a

altura do *background*. Desde que o sistema esteja perfeitamente alinhado, a redução do sinal proveniente da amostra, devido à utilização desta fenda, é mínima [100].

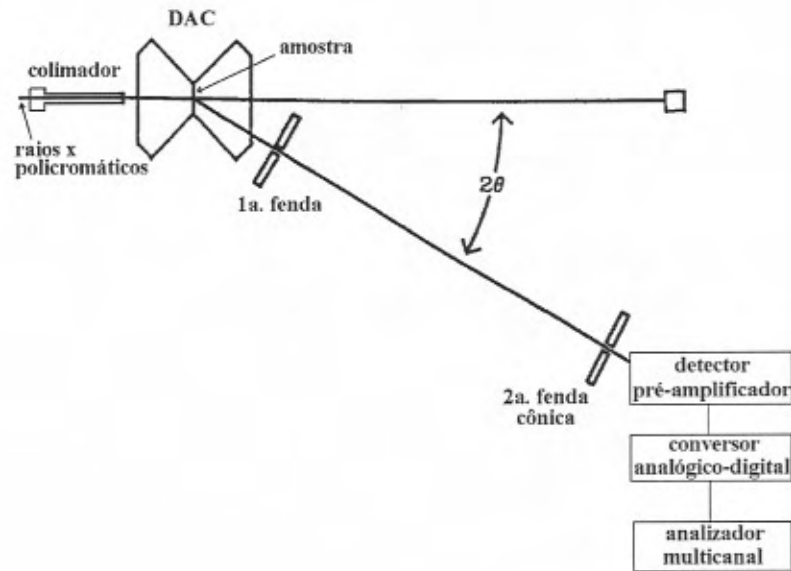


Figura 2.7: Representação esquemática do equipamento de difração de raios X por dispersão em energia empregado neste trabalho.

Nos experimentos de difração de raios X por dispersão em energia, ao contrário do método difratométrico, o ângulo entre o feixe primário de raios X e o detector é mantido constante, e utiliza-se o espectro contínuo do tubo de raios X. Assim, a condição de Bragg para um máximo de difração [101],

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

é satisfeita, com θ constante, para fótons de diferentes energias (λ 's distintos), cada uma destas energias correspondendo a um valor específico de d_{hkl} .

A intensidade integrada dos picos de difração de raios X, obtidos por dispersão em energia, de uma amostra em pó, de pequena espessura, é dada por [102].

$$P(\theta, E) = K |F(hkl)|^2 p I_0(E) \frac{A(\theta, E) \eta(E) (e^{-\mu \tau \sec 2\theta} - e^{-\mu \tau})}{E^2 \sin^2 \theta \mu (1 - \sec 2\theta)} \quad (2.3)$$

Nesta expressão, K é uma constante, $I_0(E)$ é a intensidade relativa da radiação incidente, com energia E , $F(hkl)$ é o fator de estrutura do pico de índices de Miller hkl , p o fator de multiplicidade do pico, τ é a espessura da amostra, $\eta(E)$ é a eficiência do detector de estado sólido (no presente caso, um detector de germânio intrínseco) e $A(\theta, E)$ representa a absorção da radiação pelo ar e pelos diamantes da câmara de alta pressão. O último termo

desta expressão dá conta da absorção da radiação pela amostra.

A Fig. 2.8 ilustra a dependência com a energia de alguns dos fatores que fazem parte da expressão (2.3). Nesta figura, não foi considerada explicitamente a dependência da eficiência do detector com a energia e , por tratar-se de uma amostra típica, naturalmente não foi considerado o fator de estrutura nem o fator de multiplicidade dos picos de difração.

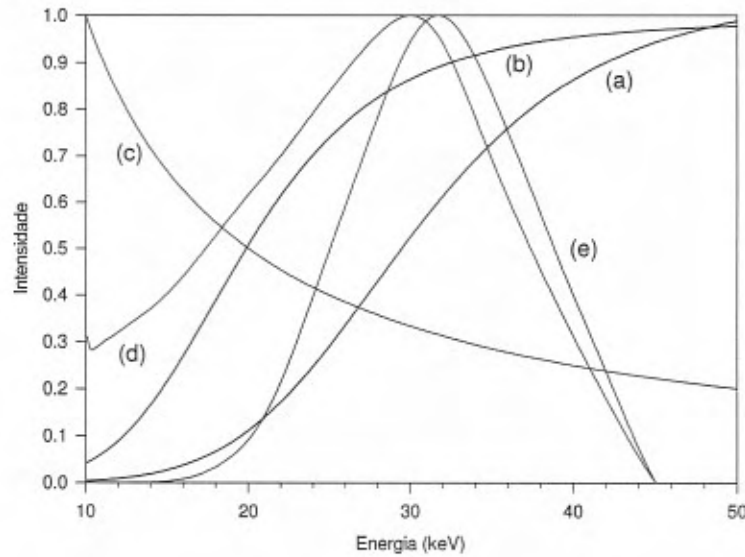


Figura 2.8: Perfil de intensidade de difração de raios X, por dispersão em energia, para uma amostra genérica, de acordo com a expressão (2.3). As diferentes curvas representam (a) transmitância da amostra, (b) transmitância dos diamantes, (c) dependência em $1/E^2$, (d) espectro do tubo, $I_o(E)$, (e) perfil de intensidade resultante. A curva de emissão da fonte, em função da energia do fóton, $I_o(E)$, é devida a Gilfrich [103].

A escolha do ângulo de difração irá depender das características da amostra. Este ângulo está limitado a um valor máximo de 24° , dadas as características geométricas da DAC utilizada neste trabalho. Por conveniência, a equação de Bragg (2.2) pode ser escrita em termos da energia associada a cada pico de difração,

$$E_{hkl} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \theta} \quad (2.4)$$

ou, mais simplesmente,

$$E_{hkl} d_{hkl} = \frac{6.1993}{\sin \theta} \quad (2.5)$$

onde d_{hkl} (em Å) é a distância interplanar associada ao plano de índices de Miller hkl e E_{hkl} (em keV) é a energia do pico correspondente, observado no espectro de difração por dispersão em energia, quando o feixe primário de raios X e a direção apontando para o detector formam um ângulo 2θ . Dessa expressão, depreende-se que, para ângulos 2θ pequenos, apenas alguns picos (correspondentes a grandes valores de d_{hkl}) serão observados no intervalo de energia até 45 keV (valor máximo permitido, em função da tensão de aceleração do tubo de raios X). Por outro lado, a escolha de um ângulo de difração maior irá *comprimir* o espectro dentro de um intervalo muito reduzido de energia, com perda de resolução. A escolha do ângulo de difração se dá, portanto, considerando a curva de distribuição de intensidade relativa (2.3) e as energias associadas aos picos de difração de interesse do composto que se está estudando [3].

Outro fator que deve ser levado em conta na escolha do ângulo de difração é a presença de picos de fluorescência de elementos presentes na amostra [3]. Tal é o caso de um dos compostos estudados neste trabalho, NH_4NbWO_6 , que apresenta picos de fluorescência do nióbio (linhas $\text{K}\alpha_{1,2}$), acima de 15 keV. Como a posição destes picos (em uma escala de energia do fóton) independe do ângulo em que se posiciona o detector, este ângulo deve ser escolhido de tal forma que não haja sobreposição com picos de difração da amostra.

Dependendo das características da amostra, um espectro de difração de raios X de boa qualidade, de amostras submetidas a altas pressões, na DAC, requer um tempo de integração, no dispositivo multicanal, de 24 a 48 horas. A partir de uma série de espectros de difração de raios X, adquiridos em diferentes pressões, é possível determinar o parâmetro de rede da amostra e sua dependência com a pressão. Este conjunto de resultados, por sua vez, permite a determinação da equação de estado do composto em questão, como será descrito mais adiante.

Os procedimentos de alinhamento do equipamento, escolha do ângulo de difração, aquisição e análise dos dados de difração de raios X por dispersão em energia, em altas pressões, encontram-se descritos em maior detalhe na Ref. [3]. Mais detalhes sobre esta e outras técnicas de difração de raios X, bem como sua implementação com a câmara de bigornas de diamante e outros dispositivos geradores de altas pressões, podem ser obtidos nas Refs. [96, 104, 105].

2.3.2 Os espectrômetros Raman e infravermelho

O equipamento utilizado neste trabalho para a obtenção de espectros de espalhamento Raman, tal como o equipamento para difração de raios X por dispersão em energia, descrito na seção anterior, foi construído no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados e, por conseguinte, será aqui descrito com algum detalhe. O espectrômetro micro-Raman

foi construído acoplado a um microscópio Olympus¹⁶, parcialmente adaptado pela empresa francesa Dilor, e permite a obtenção de espectros Raman de regiões selecionadas da amostra, mesmo dentro da câmara de bigornas de diamante, com resolução espacial micrométrica.

Como fonte de excitação, optou-se por um laser de HeNe¹⁷ (632.8 nm), de potência nominal de 10 mW. A escolha deste laser foi feita com o intuito de reduzir a excitação de fluorescência na amostra. A geometria utilizada é de retro-espalhamento.

A luz espalhada na amostra é dispersa por um monocromador simples¹⁸, munido de uma grade de difração holográfica (com 600 ou 1800 linhas/mm). Adaptado ao monocromador encontra-se um detector CCD¹⁹, refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024x256 *pixels*, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser de HeNe. A dispersão típica deste sistema, quando equipado com a rede holográfica de 1800 linhas/mm, é da ordem de 0.4 Å/*pixel*.

A componente elástica (espalhamento Rayleigh) é atenuada, por um fator de 10⁵, por um divisor de feixe holográfico²⁰ e por um filtro Super Notch²¹, ambos montados no eixo óptico do microscópio. A calibração deste sistema é feita com o uso de uma lâmpada de neônio, colocada na posição da amostra. A Fig. 2.9 apresenta um esquema sucinto deste equipamento.

Com este equipamento foram obtidos os espectros Raman descritos nos próximos capítulos, bem como os espectros de fluorescência do rubi, que serviram para determinar a pressão no interior da DAC.

As medidas de absorção no infravermelho foram realizadas num espectrômetro FT-IR Mattson Galaxy 3020, do Instituto de Química da UFRGS e, também, em um equipamento Bomem, modelo MB100, equipado com um detector DTGS e divisor de feixe de KBr, instalado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Os espectros, na faixa de 350 a 4000 cm⁻¹, foram obtidos a partir de amostras sólidas, em pó, diluídas em KBr, na forma de pastilhas (à pressão ambiente) ou contidas em uma gaxeta, na DAC, para medidas em altas pressões. Ao contrário dos equipamentos que utilizam dispositivos ópticos de dispersão e varredura em comprimento de onda, os equipamentos utilizados neste trabalho dispõem de um interferômetro de Michelson com um espelho móvel. O equipamento registra um interferograma, que é posteriormente convertido num espectro de transmitância (ou absorbância) *versus* número de onda, mediante transformada de Fourier.

Uma descrição sucinta das técnicas de espectroscopia vibracional e sua utilização na identificação de fases e no estudo de transições estruturais, pode ser encontrada na Ref. [106].

¹⁶Olympus, modelo BH-2.

¹⁷Melles Griot, modelo 05-LHP-991.

¹⁸Jobin-Yvon, modelo HR320.

¹⁹EG&G Princeton Applied Research, modelo 1530-C-1024S.

²⁰HB-1887, Kaiser Optical Systems, Inc.

²¹HSNF-3057, Kaiser Optical Systems, Inc.

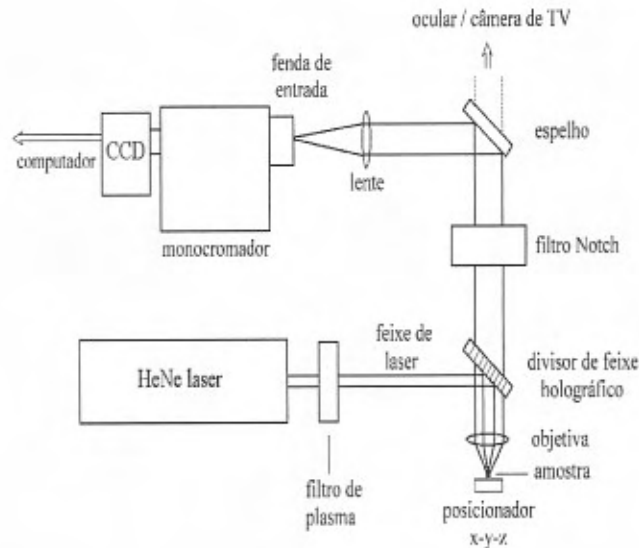


Figura 2.9: Esquema do equipamento de espectroscopia Raman, montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, e empregado neste trabalho.

A aplicação destas técnicas em conjunto com a câmara de bigornas de diamante é revista com detalhes na Ref. [75].

2.4 Equações de estado de sólidos sob compressão isotrópica

Considere um sistema físico constituído por N partículas, confinadas em um volume V , em equilíbrio com um reservatório térmico à temperatura T e caracterizado por uma função de partição $Z(V, T, N)$. O potencial termodinâmico adequado para a descrição deste sistema é o potencial de Helmholtz, definido como

$$F(V, T, N) = -k_B T \ln Z(V, T, N) \quad (2.6)$$

Partindo desta expressão, a pressão atuando sobre o sistema é dada pela equação de estado,

$$P(V, T, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (2.7)$$

Em se tratando do estudo de sólidos submetidos a altas pressões, podemos enumerar três principais contribuições à energia livre (2.6), a saber:

- a contribuição estática, ou energia do estado fundamental do sistema, no limite atér-

mico ($T=0$ K, descontando a energia de vibração do ponto zero), $F_0(V)$;

- a contribuição vibracional, $F_{vib}(V,T)$;
- a contribuição da excitação térmica dos elétrons, $F_{el}(V,T)$.

Da relação (2.7), podemos escrever,

$$P(V,T) = P_0(V) + P_{vib}(V,T) + P_{el}(V,T) \quad (2.8)$$

O termo $P_{vib}(V,T)$ é usualmente conhecido como pressão de fônons e tipicamente contribui com cerca de 0.3 GPa à pressão total do sistema, na temperatura ambiente [107]. Sua contribuição, apesar de pequena, freqüentemente acaba sendo a responsável pela determinação das fases de equilíbrio em altas temperaturas [108, 109]. A contribuição do último termo na expressão (2.8) é usualmente desprezável, salvo, possivelmente, em condições tais como as obtidas em experimentos com ondas de choque, quando a temperatura do sistema pode atingir valores muito elevados. O termo mais importante na expressão (2.8) é, portanto, $P_0(V)$. Este termo pode ser obtido por meio de cálculos de primeiros princípios, como de fato será feito no capítulo referentes aos clatratos, nesta Tese. Entretanto, este procedimento geralmente implica em um enorme custo computacional, o que torna esta abordagem limitada a compostos com um número relativamente pequeno de átomos por cela unitária²².

Faz-se necessário, de qualquer modo, obter expressões analíticas que permitam uniformizar a linguagem e também possibilitem a comparação entre resultados teóricos e experimentais. Ao contrário do que ocorre, por exemplo, com os gases ideais, não há uma *única* equação universalmente aceita que descreva o comportamento de sólidos submetidos a altas pressões. Há, isso sim, uma série de equações de estado semi-empíricas, de uso freqüente na literatura.

Neste trabalho estaremos tratando de sistemas que foram estudados experimentalmente à temperatura constante. Estaremos interessados, portanto, na obtenção dos parâmetros das equações de estado isotérmicas, em sistemas de um só componente, para os quais $P=P(V)$. Dentre as várias escolhas possíveis que a literatura especializada oferece (veja, por exemplo, a Ref. [107]), serão aqui descritas brevemente, a seguir, três equações de estado, que encontram ampla utilização em estudos que envolvem altas pressões.

2.4.1 Equação de estado de Murnaghan

Considere o módulo volumétrico (ou inverso da compressibilidade), definido como

²²Na prática, este limite está atualmente em torno de algumas dezenas de átomos por cela unitária. No entanto, este número cresce continuamente, seja pelo desenvolvimento de novas abordagens computacionais, seja pela melhoria do desempenho e acessibilidade dos computadores.

$$B \equiv -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.9)$$

A uma pressão diferente de zero, vamos supor que o módulo volumétrico $B(P)$ possa ser escrito como uma série de Taylor em P , da forma

$$B(P) = B_0 + B'_0 P + \frac{1}{2} B''_0 P^2 + \dots \quad (2.10)$$

onde B_0 , B'_0 e B''_0 são, respectivamente, o módulo volumétrico e suas derivadas primeira e segunda em relação à pressão, à pressão zero. Tomando esta expressão até a primeira ordem, podemos fazer

$$-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (2.11)$$

Separando as variáveis e integrando, obtemos a equação de estado de Murnaghan de primeira ordem,

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right] \quad (2.12)$$

Nesta expressão, V_0 é o volume do sistema à pressão zero (usualmente a pressão ambiente).

Um dos grandes atrativos da equação de Murnaghan, além de sua simplicidade conceitual, reside na facilidade com que ela é invertida, fornecendo o volume do sistema em função da pressão,

$$\frac{V}{V_0} = \left[1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right]^{-\frac{1}{B'_0}} \quad (2.13)$$

2.4.2 Equação de estado de Birch-Murnaghan

Trata-se de uma equação amplamente utilizada na literatura, inicialmente proposta por Birch em 1947. Ele a obteve expandindo a energia de deformação E em uma série de Taylor, tendo como parâmetro da expansão a deformação Euleriana $\epsilon \equiv -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]$,

$$E(\epsilon) = a_0 + a_1 \epsilon + a_2 \epsilon^2 + a_3 \epsilon^3 + a_4 \epsilon^4 + \dots \quad (2.14)$$

Os dois primeiros termos desta expansão são identicamente nulos, pois a energia de deformação é igual a zero para $\epsilon = 0$ e deve ser positiva para qualquer valor de $\epsilon \neq 0$, seja ele positivo ou negativo. Assim, retendo os termos da expansão (2.14) até 3ª ordem, e usando da definição da pressão, $P \equiv -\partial E / \partial V$, obtém-se a equação de estado de Birch-Murnaghan,

$$P(x) = \frac{3}{2}B_0x(1+x)^{5/2}(1+A'x+A''x^2) \quad (2.15)$$

onde $x = -2\epsilon = \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]$, $A' = \frac{3}{4}(B'_0 - 4)$ e $A'' = \frac{3}{8}(B_0B''_0 + B_0'^2 - 7B'_0 + \frac{143}{9})$.

Quando se assume que $A'' = 0$, temos a equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem e, quando, igualmente, $A' = 0$, temos a equação de Birch-Murnaghan de ordem zero (veja, por exemplo, as Refs. [73, 79] e as referências lá citadas).

2.4.3 Equação de Vinet

A equação de Vinet [108, 110] foi proposta, mais recentemente, como uma equação universal, adequada para a descrição de sólidos com variados tipos de ligações químicas (metálica, iônica, covalente, van der Waals). Esta equação assume a forma

$$P(x) = \frac{3B_0(1-x)}{x^2} \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(1-x) \right] \quad (2.16)$$

onde $x = (V/V_0)^{1/3}$ é a compressão linear. Esta equação foi obtida a partir de uma expressão para a energia de coesão, cujo único parâmetro variável consiste na distância interatômica normalizada [108]. A razão pela qual uma mesma expressão pode descrever adequadamente vários tipos distintos de ligações químicas reside no fato de que, no limite de grandes compressões, a compressibilidade é dominada pelas interações repulsivas de curto alcance, que independem do tipo de sólido.

Neste ponto é interessante efetuar uma comparação entre o comportamento destas três equações de estado. A Fig. 2.10 ilustra a variação de volume com a pressão para um sólido hipotético com $B_0=100$ GPa e $B'_0=4$ (valores similares aos do silício com estrutura de diamante). As três equações de estado são, para todos os efeitos, praticamente idênticas até uma compressão de cerca de 20%, ou seja, quando $V/V_0=0.8$. Isto corresponde, para o sólido em questão, a uma pressão de cerca de 35 GPa.

O comportamento das diferentes equações de estado diverge à medida em que a pressão aumenta. No limite de grandes compressões, no qual $V/V_0 \rightarrow 0$, a compressibilidade de um sólido qualquer tende para o valor limite de um gás de elétrons, para o qual $B'=5/3$ [111]. Das equações de estado que descrevemos acima, a equação de Vinet é a que mais se aproxima deste limite²³. De fato, a comparação com os resultados experimentais sugere que a equação de Vinet é a mais apropriada para a descrição da compressibilidade da matéria no regime de pressões ultra-altas ($P > 1$ TPa) [108].

Conforme dito acima, se, na expressão (2.15), tomarmos $A'' = 0$, teremos a chamada

²³No limite $V/V_0 \rightarrow 0$, a equação de Murnaghan de primeira ordem fornece $B'=B'_0$, a equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem resulta em $B'=3$ e a equação de Vinet, $B'=2/3$.

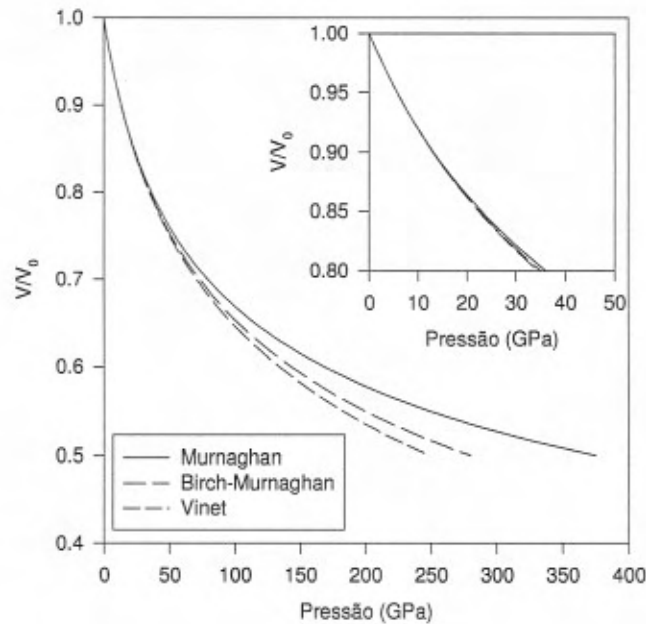


Figura 2.10: Comparação entre as três equações de estado descritas no texto, para um sólido com $B_0=100$ GPa e $B'_0=4$. Adaptado, com modificações, da Ref. [73].

equação de estado de Birch-Murnaghan de primeira ordem. Como, nesta Tese, estaremos tratando de valores relativamente moderados de pressão, esta será a equação de estado utilizada no ajuste dos dados experimentais $V(P)$, no decorrer deste trabalho. No ajuste dos dados de variação do volume relativo com a pressão, obtidos dos experimentos de difração de raios X, com a DAC, foi empregada a forma polinomial da equação de Birch-Murnaghan, proposta por Jeanloz [112], que obteve expressões analíticas para os parâmetros B_0 e B'_0 , bem como para suas incertezas, em função dos valores e incertezas dos dados experimentais individuais.

2.5 Experimentos computacionais

O cálculo das propriedades de um sistema físico a partir de um pequeno conjunto de primeiros princípios constitui um dos ideais de toda a Física. O advento da Mecânica Quântica, nas primeiras décadas deste século, trouxe à tona um conjunto de princípios e leis fundamentais que, em tese, permitiriam a concretização deste ideal. Entretanto, como já reconhecia Dirac, a aplicação destas leis, em várias situações de interesse físico, esbarra

em consideráveis dificuldades matemáticas. Por conseguinte, um dos grandes desafios da Física neste século têm sido o desenvolvimento de estratégias que permitam contornar as dificuldades matemáticas inerentes à aplicação das leis da Mecânica Quântica ao cálculo das propriedades físicas de sistemas de muitos-corpos. O desenvolvimento de variados tipos de aproximações (semi-empíricas e de primeiros princípios), sua codificação em sofisticados programas de computador e a atual disponibilidade, a baixo custo, de computadores de excelente desempenho, definitivamente abriram a possibilidade da realização de verdadeiros *experimentos computacionais*. Este novo tipo de experimentação, que permite atuar sobre os mais variados sistemas físicos de forma controlada e com um nível de detalhe sem precedentes, efetivamente provê informações que podem auxiliar na interpretação de *experimentos reais*, além de permitir *insights* sobre o comportamento da matéria submetida a condições difíceis de realizar experimentalmente [113–121]. Segundo o relatório preparado por ocasião do *Workshop on the Present Status and Future Developments of Solid State Chemistry and Materials*, promovido pela *National Science Foundation* (NSF) em Arlington, Virginia, USA, em janeiro de 1998, a crescente sinergia entre *experimentos reais* e *computacionais* será um ingrediente fundamental no desenvolvimento futuro da Ciência dos Materiais [122].

A utilização de experimentos computacionais definitivamente encontrou seu lugar junto às técnicas experimentais de alta pressão, no estudo do comportamento da matéria sob condições de compressão extrema. A literatura está repleta de exemplos neste sentido, tais como os estudos teóricos sobre a metalização do hidrogênio, já discutidos, bem como os trabalhos relativos aos compostos covalentes de CO₂, similares aos polimorfos da sílica, que foram preparados experimentalmente e estudados por meio de simulações computacionais, independentemente e quase que simultaneamente [66–71], os estudos sobre as condições reinantes no núcleo terrestre [123–125] e sobre os estados metálico e superiônico da água e da amônia nos planetas gigantes do sistema solar [126], só para citar algumas referências recentes.

No Capítulo 5 desta Tese, serão estudados alguns compostos de carbono, com estrutura de clatrato. Por se tratar de compostos hipotéticos, cuja rota de síntese ainda é desconhecida, os resultados descritos foram obtidos *ab initio*, por meio de experimentos computacionais, a nível Hartree-Fock (HF), na aproximação LCCO (da sigla inglesa para combinação linear de orbitais cristalinos), usando o programa CRYSTAL95 [127,128]. Este programa foi escolhido para utilização nesta Tese, entre outros motivos, por tratar-se de um código que vem sendo continuamente desenvolvido, e corrigido, ao longo de muitos anos (a primeira versão a ser distribuída para o público data de 1988), por sua equipe de desenvolvedores e uma ampla comunidade de usuários. Este programa, tem sido, desde então, extensivamente testado e aplicado aos cálculo de propriedades físicas de variados tipos de moléculas, *clusters*, superfícies e sólidos cristalinos, incluindo metais e sólidos iônicos e covalentes. Alguns detalhes da implementação da aproximação de Hartree-Fock no programa CRYSTAL95, para a obtenção

da energia do estado fundamental de sólidos cristalinos, são descritos no Apêndice ao final desta Tese.

Atualmente, grande parte dos cálculos *ab initio* de propriedades físicas de sólidos são conduzidos de acordo com a teoria do funcional densidade (DFT, da sigla inglesa). Nesta abordagem do problema, a energia do sistema é escrita formalmente como um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho(\mathbf{r})]$, que é obtida variacionalmente. A DFT é, em tese, uma teoria exata. Na prática, contudo, os efeitos de troca e correlação eletrônica são incluídos apenas aproximadamente, como um funcional da densidade eletrônica, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. As formas mais comuns para este funcional incluem variadas aproximações de densidade local (LDA, da sigla em inglês) e do gradiente generalizado (GGA). No primeiro caso, o funcional depende exclusivamente do valor de $\rho(\mathbf{r})$ em cada ponto no espaço, enquanto que na aproximação do gradiente generalizado, o funcional inclui as derivadas de $\rho(\mathbf{r})$.

No cálculo da equação de estado e densidade eletrônica dos compostos com estrutura de clatrato, descrito no Capítulo 5 desta Tese, a aplicação da DFT foi preterida em favor da aproximação de Hartree-Fock, por uma série de motivos. O primeiro deles, de ordem prática, diz respeito à implementação de ambas aproximações no programa CRYSTAL95. Enquanto os cálculos HF são, em grande parte, analíticos, a implementação da DFT neste programa recorre com frequência ao cálculo numérico de integrais que envolvem $\rho(\mathbf{r})$. Disto resulta que o custo computacional dos cálculos a nível DFT, com o programa CRYSTAL95, é superior ao da aproximação HF.

Mas há ainda outros motivos que justificam nossa escolha. Apesar da fama atualmente desfrutada pela DFT entre os físicos de estado sólido, os resultados obtidos a nível HF (salvo, evidentemente, a energia de ligação) são, frequentemente, da mesma qualidade e, algumas vezes, mesmo superiores aos obtidos a nível DFT. Tal é o caso, por exemplo, da distribuição espacial de densidade eletrônica, em sólidos covalentes, cuja descrição em detalhe parece depender do tratamento exato dado ao termo de troca na aproximação de Hartree-Fock [129]. Além disso, a energia HF, corrigida *a posteriori* para a inclusão de efeitos de correlação eletrônica, constitui atualmente um dos melhores métodos para a obtenção da energia de formação de sólidos cristalinos²⁴ [130].

Uma vez determinada a estrutura cristalina, escolhidas as funções de base atômicas e definidos os vários parâmetros que controlam o procedimento de cálculo, o programa CRYSTAL95 fornece a energia do estado fundamental de sistemas cristalinos e sua função de onda. Assim, nos experimentos computacionais conduzidos nesta Tese, a estrutura de equilíbrio dos sistemas estudados foi obtida por minimização da energia total com respeito às coordenadas nucleares e o volume do sistema. O módulo volumétrico foi estimado mediante o ajuste da equação de Murnaghan, na sua forma integrada (ver Capítulo 5), aos valores calculados de

²⁴Embora isto eventualmente venha a mudar com a introdução de novos funcionais de troca-correlação, na aproximação DFT.

energia total *versus* volume da cela primitiva. O cálculo da distribuição espacial de densidade eletrônica, por sua vez, foi feito por integração do módulo quadrado da função de onda sobre uma região definida do espaço. A disponibilidade destes recursos computacionais permitiu explorar algumas propriedades físicas de compostos hipotéticos de carbono, com estrutura de clatrato e assim, verificar em que medida algumas hipóteses formuladas na literatura, acerca do elevado módulo volumétrico destes compostos, seriam confirmadas por cálculos *ab initio* de boa qualidade.

Nos capítulos seguintes, serão descritos os principais resultados obtidos neste trabalho.

Capítulo 3

Compostos com estrutura de pirocloro

3.1 Aspectos gerais

Compostos com estrutura de pirocloro, cuja fórmula estequiométrica mais geral é $A_2B_2X_6X'$, têm sido objeto de estudo desde os trabalhos pioneiros com o mineral piroclorita, $CaNaNb_2O_6F$, há cerca de 60 anos [131]. Na fórmula geral, A representa um cátion com raio iônico relativamente grande (Na, K, Rb, Cs, Ca, Cd, Tl, Pb, Sc, Lu, Yb, etc.), B representa um cátion de menor raio atômico (Ti, Nb, V, W, Ta, Re, Ru, etc.), X é O^{-2} ou F^{-} e X' pode ser O^{-2} , S^{-2} , F^{-} , OH^{-} , entre outros [132–135]. Esta classe de compostos exhibe propriedades físicas interessantes, dentre as quais se destacam a ferroeletricidade e a condução iônica. Esta última propriedade possibilita sua utilização em células de combustão e outros dispositivos similares [136–139].

A estrutura de pirocloro $A_2B_2X_6X'$ (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, número de fórmulas mínimas por célula unitária, Z, igual a 8) é usualmente descrita em termos de um arranjo de octaedros de oxigênio (ânion X mais comum), unidos entre si pelos vértices [134, 135]. No centro (ou próximo a este) de cada octaedro se encontra o cátion B. O arranjo tridimensional destas estruturas octaédricas dá origem a cavidades, no interior das quais se encontram os íons X', tetraedricamente coordenados pelos íons A. Como estas cavidades se encontram interconectadas, pode haver condução iônica quando estes materiais são sujeitos a um campo elétrico externo [135].

Além dos pirocloros com estequiometria completa, são conhecidos diversos pirocloros de defeito, com estequiometria $A_2B_2X_6$ [132], AB_2X_6 [140–143] e $A_2B_2X_6X'_{1-y}$ [144], nos quais nem todos os sítios são ocupados. A Fig. 3.1 representa a estrutura de pirocloro AB_2O_6 e ilustra a maneira pela qual os octaedros de oxigênio se interligam formando cavidades. Nesta ilustração, pode-se perceber que as cavidades são delimitadas através de *gargalos* hexagonais.

Genericamente falando, a posição ocupada pelo cátion A no interior das cavidades dos pirocloros (Fig. 3.2) é determinada fundamentalmente pelo raio iônico do cátion e pelo balanço sutil entre a interação coulombiana e a repulsão de curto alcance entre este e os

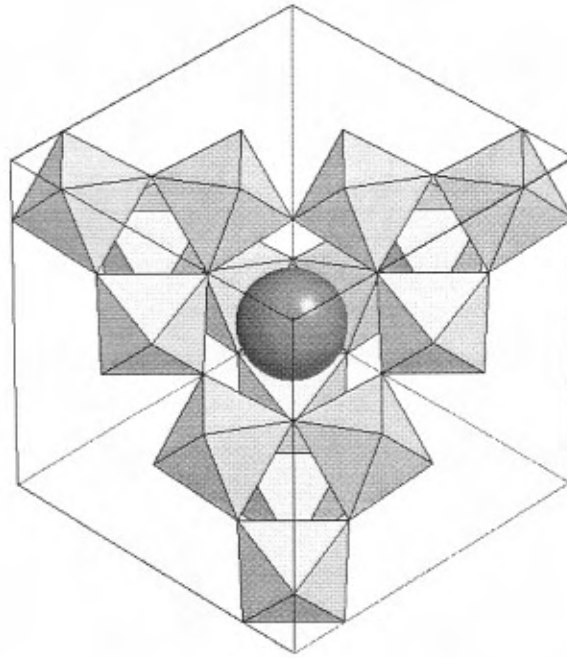


Figura 3.1: Estrutura de pirocloro AB_2O_6 - vista normal ao plano (111). Observe, no interior da cavidade, o íon A^+ (círculo escuro). No centro (ou próximo deste) de cada octaedro encontra-se o cátion B (não representado nesta figura). Os vértices dos octaedros correspondem às posições ocupadas pelos átomos de oxigênio.

átomos vizinhos, incluindo os átomos de oxigênio do *framework* e os cátions das cavidades contíguas. Na ausência do íon X' , o cátion A pode ocupar o sítio 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) do grupo $Fd\bar{3}m$, em compostos do tipo AB_2X_6 [141], o sítio 16d ($1/2, 1/2, 1/2$), como no $NaNbWO_6$ [132], ou a posição 32e (x, x, x) [143]. A estrutura ideal dos pirocloros de defeito AB_2X_6 (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, $Z=8$) possui, além do parâmetro de rede, apenas um parâmetro livre, que determina a posição do oxigênio no sítio 48f ($x, 1/8, 1/8$). Os octaedros de oxigênio são regulares quando o parâmetro livre da posição 48f é igual a $5/16 = 0.312$ [145, 146].

Até o momento, o maior interesse na aplicação de altas pressões ao estudo de pirocloros se restringiu à síntese destes materiais. No entanto, como sugerido por Jayaraman *et al.* [147], existem razões para supor que compostos com estrutura de pirocloro podem exibir efeitos físicos interessantes quando submetidos a altas pressões, incluindo transições estruturais e formação de fases vítreas.

No que segue, serão discutidos em maior detalhe os estudos conduzidos, nesta Tese, com pirocloros de defeito de estequiometria $ANbWO_6$ ($A = NH_4, Rb, Cs$) e o caso limite, $p-WO_3$.

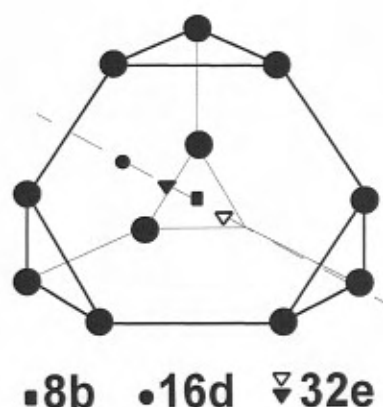
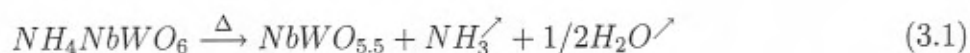


Figura 3.2: Sítios cristalográficos do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, localizados no interior das cavidades formadas pelo arranjo de octaedros de oxigênio. Os átomos de oxigênio são aqui representados pelos círculos escuros. Adaptado da Ref. [137].

3.2 Síntese e estrutura do composto NH_4NbWO_6

Antes de nos determos na análise do comportamento dos pirocloros de defeito em altas pressões, que será o objetivo principal deste capítulo, vamos dedicar esta seção à revisão, por nós empreendida [17], da estrutura cristalina do pirocloro de amônio, NH_4NbWO_6 , à pressão ambiente, e das transições de fase induzidas pela variação da temperatura.

O composto NH_4NbWO_6 foi produzido por troca iônica, por substituição topoquímica, a partir do composto homólogo RbNbWO_6 , seguindo o procedimento descrito em detalhe por Brunner [148] e resumido na Fig. 3.3. As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas no Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, Alemanha. A análise da composição química das amostras de NH_4NbWO_6 , feita com a microsonda eletrônica do Instituto de Geologia da UFRGS, indicou um resíduo de rubídio de cerca de 1.4% em massa, após a troca iônica. A análise termogravimétrica do pirocloro de amônio indicou uma perda de massa de 6.28% até 950 K. Da equação de decomposição térmica do tungstoniobato de amônio [149],



espera-se uma perda de massa de 6.60% quando o pirocloro de amônio é aquecido. A diferença com o valor obtido experimentalmente está de acordo com a presença residual de rubídio, na forma de RbCO_3 (ou óxido de rubídio) e RbNbWO_6 . Este último provavelmente está concentrado na região central dos grãos, onde a troca iônica pode não ter se processado eficientemente. Estas impurezas foram levadas em conta na análise de Rietveld do difratograma do tungstoniobato de amônio (conforme descrito na próxima seção).

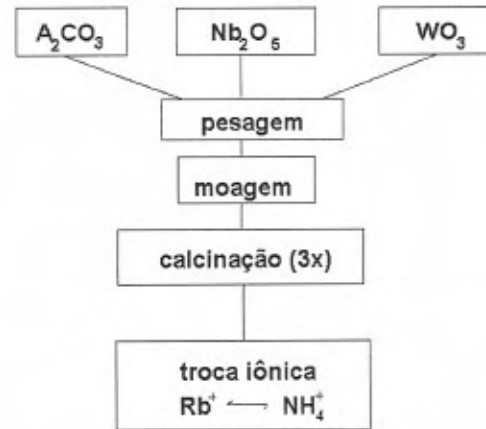


Figura 3.3: Rota de síntese do composto NH_4NbWO_6 . No caso específico das amostras utilizadas neste trabalho, “A” representa o cátion Rb^+ , no caso do $RbNbWO_6$, ou Cs^+ , no caso do $CsNbWO_6$. A calcinação, a $1000^\circ C$, é repetida três vezes antes da troca iônica, feita num banho de NH_4NO_3 fundido, a $200^\circ C$ [137, 148].

Até recentemente, este composto havia sido estudado exclusivamente visando sua caracterização como condutor de íons, mais especificamente, como condutor protônico [136–138]. Sua estrutura, à pressão e temperatura ambiente, é usualmente descrita em termos do grupo espacial de simetria $Fd\bar{3}m$, com 8 unidades de NH_4NbWO_6 por cela unitária [136, 150]. Os átomos de tungstênio (W) e nióbio (Nb) ocupam, aleatoriamente, e em igual proporção, as posições equivalentes do sítio 16c (0,0,0), no centro dos octaedros de oxigênio. Estes, por sua vez, ocupam o sítio 48f ($x, 1/8, 1/8$), com $x \approx 0.31$. Segundo Kuntz e Tomandl [136, 150], os átomos de hidrogênio (ou deutério, no caso das amostras utilizadas para difração de nêutrons) ocupam 1/3 das posições equivalentes do sítio 96g (x, x, y) e encontram-se alinhados com os oxigênios mais próximos. De acordo com os mesmos autores, a distância N-O no pirocloro ND_4NbWO_6 é de $3.234 \pm 1 \text{ \AA}$ e o ângulo N-D...O é de aproximadamente 175.2° , o que conduz a uma distância D...O igual a 2.146 \AA . A distância N-O se encontra próxima do limite superior do intervalo comumente aceito para formação de pontes de hidrogênio N-H...O em compostos nitrogenados, entre $2.73 \pm 0.10 \text{ \AA}$ e $3.22 \pm 0.10 \text{ \AA}$ [151]. A análise de difração de nêutrons do composto deuturado [150], assim como os resultados de ressonância magnética nuclear [152], sugerem que o íon amônio forma pontes de hidrogênio com os oxigênios mais próximos. No entanto, esta interação não é forte o suficiente para impedir que o íon NH_4^+ apresente uma certa liberdade rotacional e translacional, no interior das cavidades do pirocloro. De fato, o alto valor do parâmetro de deslocamento atômico¹ associado ao átomo de nitrogênio, $B=8.8 \text{ \AA}^2$, a 300 K [136, 150], obtido por análise de difração de nêutrons, indica

¹ Antes denominado fator de temperatura [153].

que o desvio quadrático médio da posição de equilíbrio do íon NH_4^+ , no centro da cavidade, é relativamente grande. Assim, o conjunto dos resultados experimentais sugere que o íon amônio interage dinamicamente com o oxigênio do *framework*, mediante contínua formação e quebra de pontes de hidrogênio. Esta interação permitiria o transporte de prótons assistida pelos átomos de oxigênio do *framework* [150, 152]. Basicamente, as mesmas conclusões são válidas também para o pirocloro homólogo, $\text{NH}_4\text{TaWO}_6/\text{ND}_4\text{TaWO}_6$ [154]. Mais adiante veremos como os resultados de espectroscopia vibracional obtidos neste trabalho suportam a hipótese da formação de pontes de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}$ no pirocloro NH_4NbWO_6 .

3.2.1 Revisitando a estrutura do pirocloro NH_4NbWO_6

A amostra de NH_4NbWO_6 utilizada neste trabalho foi caracterizada, à pressão e temperatura ambiente, por difração de raios X. Os dados de difração foram obtidos em um difratômetro Siemens D500, equipado com um tubo de cobre operando a 35 kV e 10 mA. O arranjo experimental ainda incluiu um conjunto de fendas Soller no feixe primário, assim como duas fendas de divergência de 1° , uma fenda de recepção de 1° , fendas de espalhamento de 0.15° e um monocromador de grafite no feixe secundário². A análise de Rietveld do difratograma de raios X [155–157] foi feita com auxílio do programa Fullprof [158]. De modo a incluir os efeitos da divergência axial no modelo refinado (particularmente visível no pico 111, em torno de $2\theta = 14^\circ$), o perfil dos picos de difração foi ajustado por uma função do tipo pseudo-Voigt convoluída com uma função de divergência axial [159, 160]. As intensidades foram corrigidas para a presença de um monocromador de grafite no feixe secundário e o perfil dos picos foi calculado numa extensão de 15 vezes a largura à meia altura, à direita e à esquerda da posição central. O ajuste fino da assimetria dos picos de difração abaixo de 30° (2θ Cu $K\alpha$) foi obtido variando os parâmetros de uma função auxiliar de assimetria, proposta por Bérar e Baldinozzi [161].

O padrão de difração de raios X do pirocloro de amônio, à temperatura ambiente, junto com o difratograma simulado tendo por base o grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, tal como proposto na literatura [136], encontram-se representados na Fig. 3.4.

Como se pode inferir a partir da análise da Fig. 3.4, a qualidade do ajuste entre o difratograma simulado e o experimental é bastante razoável. Aparentemente, todas as reflexões foram indexadas segundo uma rede de Bravais cúbica de face centrada e grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Entretanto, um olhar mais atento revela um pequeno pico de difração, em $2\theta = 38.8^\circ$, que não é permitido de acordo com as condições de extinção do grupo $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [162]. O novo pico de difração pôde ser indexado como 420, de acordo com a mesma rede cúbica de face centrada e mesmo parâmetro de rede. Além dele, há outros picos de difração, cuja intensi-

²Esta foi a configuração padrão, utilizada em todo este trabalho, para a aquisição de difratogramas de raios X, com exceção de alguns difratogramas obtidos com tubo de cobalto.

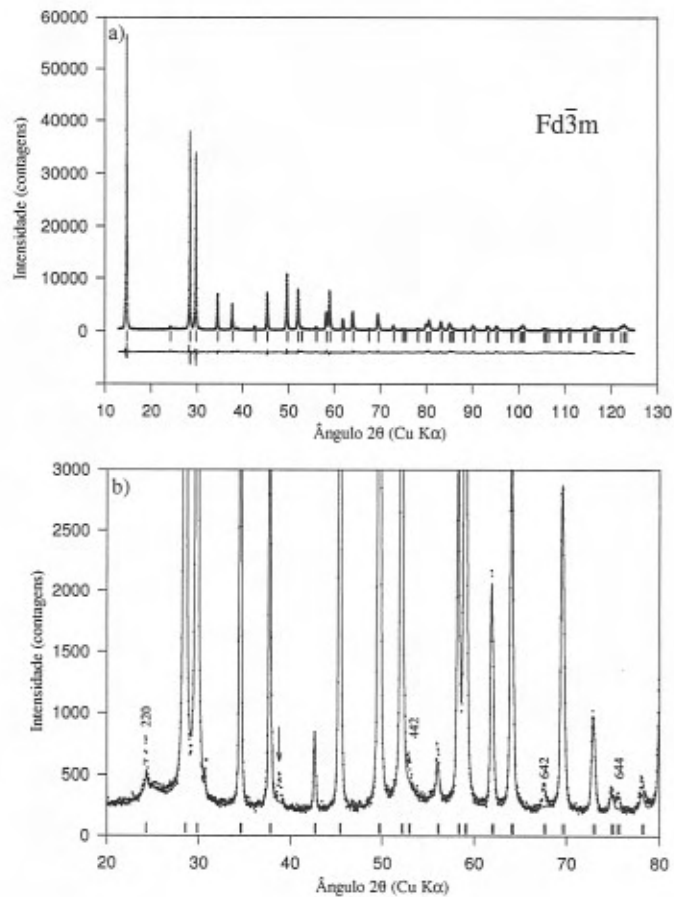


Figura 3.4: (a) Difratoograma do pirocloro de amônio, NH_4NbWO_6 em condições ambiente. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida representa o perfil refinado de acordo com o grupo espacial de simetria $Fd\bar{3}m$. A linha contínua, abaixo, é a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As pequenas marcas verticais indicam as posições esperadas dos picos permitidos no grupo $Fd\bar{3}m$. (b) Vista expandida de (a), indicando os picos relevantes que não são adequadamente descritos com este modelo estrutural. O asterisco, em torno de 30° (2θ Cu $K\alpha$) marca a posição do pico mais intenso da impureza de $RbCO_3$ presente na amostra. A seta indica o pico 420, que viola a condição $(hk0): h + k = 4n$, do grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

dade experimental é superior à prevista de acordo com o grupo espacial $Fd\bar{3}m$, de índices 220, 442(600), 642 e 644(820). Nenhum destes picos pôde ser atribuído aos precursores (reagentes químicos) empregados na síntese do NH_4NbWO_6 . Esta observação nos levou a realizar uma análise mais detalhada da estrutura deste composto, nas condições ambiente [17].

De modo a obter maiores subsídios para a correta atribuição do grupo espacial de simetria do NH_4NbWO_6 , à pressão e temperatura ambiente, foram feitas medidas de difração de raios X em diferentes temperaturas, de modo a observar seu efeito sobre os picos de difração que violam as regras de seleção do grupo $Fd\bar{3}m$. As medidas foram feitas com um acessório do difratômetro Siemens D500, para medidas em temperatura variável. Este acessório consiste num porta-amostra refrigerado com nitrogênio líquido e controlado por meio de um aquecedor resistivo, montado no interior de uma câmara de vácuo. A temperatura da amostra é mantida constante em ± 0.1 K, no intervalo de 90 K até cerca de 600 K. Nas medidas com NH_4NbWO_6 , o difratograma foi adquirido no intervalo angular de 36° a 40° (2θ Cu $K\alpha$), com passo de 0.02° e 4 segundos de tempo de integração, em intervalos regulares de temperatura entre 94 K e 533 K. Acima desta temperatura a amostra de pirocloro de amônio começa a se decompor. No limite superior de temperatura, o tempo de aquisição foi estendido para 20 segundos por passo do goniômetro. Neste intervalo angular aparecem os picos 331 e 420, cujas intensidades integradas foram obtidas pelo ajuste aos dados experimentais de um par de funções do tipo pseudo-Voigt. Em adição, um difratograma de 10° a 140° (2θ Cu $K\alpha$) foi adquirido a cada temperatura, com um tempo de integração por passo inferior, de modo a permitir a observação de eventuais transições de fase estruturais e também para obter a dependência com a temperatura do parâmetro de rede do pirocloro NH_4NbWO_6 . Nestas medidas foi empregado níquel em pó como padrão interno, para compensar eventuais efeitos da variação da temperatura sobre os parâmetros da geometria de difração. Várias tentativas foram feitas no sentido de, a partir da análise de Rietveld dos difratogramas do NH_4NbWO_6 em distintas temperaturas, acompanhar o efeito desta sobre a posição dos átomos de oxigênio na estrutura deste pirocloro. Estas tentativas fracassaram, em parte devido à qualidade dos difratogramas obtidos com o acessório de temperatura variável, que era inferior àquela do difratograma obtido à temperatura ambiente.

A intensidade dos picos mencionados diminui sensivelmente à medida em que a temperatura é elevada, como pode ser visto na Fig. 3.5. Apesar de os picos 442 e 644 serem permitidos pela condição geral do grupo $Fd\bar{3}m$, eles são proibidos para esta estrutura em particular, pois cumprem simultaneamente as condições de extinção associadas aos sítios ocupados pelos metais, nitrogênio e oxigênio.

A diminuição, com a temperatura, da intensidade do pico 420, ilustrada na Fig. 3.5, é contínua no intervalo de temperatura entre 250 e 533 K. Este comportamento é inteiramente reversível e, aparentemente, sem histerese. Além disso, acima de 250 K, nenhum evento que pudesse ser associado a uma transição descontínua foi observado nos resultados de análise

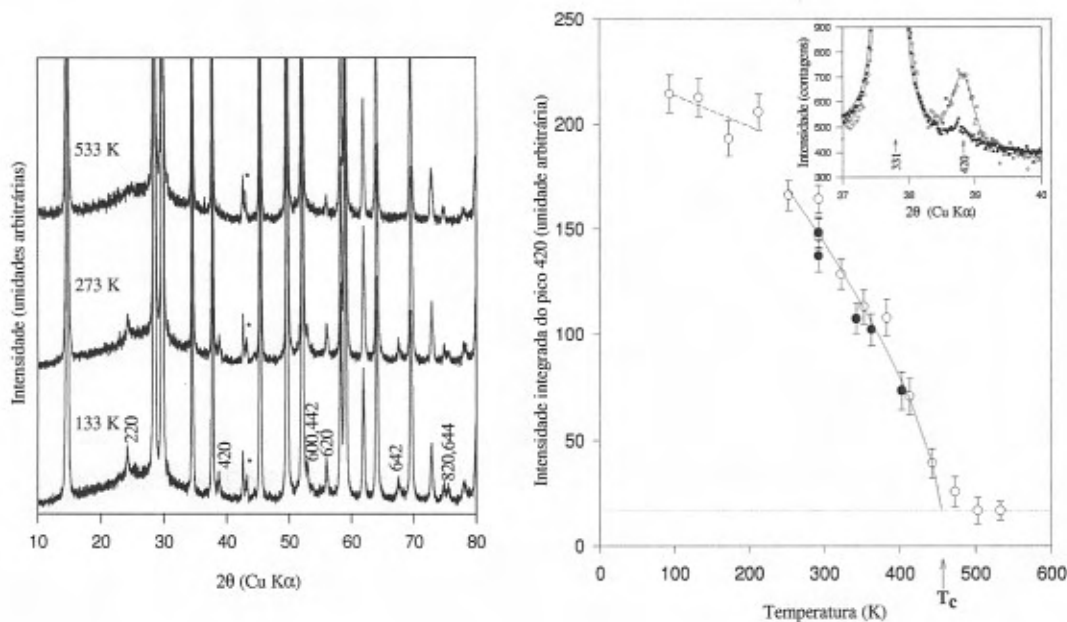


Figura 3.5: À esquerda: Evolução do padrão de difração do tungstoniobato de amônio com a temperatura. Observe a gradual diminuição da intensidade dos picos identificados pelos seus índices de Miller, com o aumento da temperatura. O asterisco marca um pico de difração do porta-amostra. À direita: Dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420 do tungstoniobato de amônio. Os círculos escuros representam os resultados obtidos durante o resfriamento, em vácuo, da amostra previamente aquecida até 530 K. A linha sólida representa o ajuste da expressão (3.2) aos dados experimentais. A extrapolação dos dados indica a temperatura de transição (T_c) da fase não-centrossimétrica $F\bar{4}3m$ para a fase centrossimétrica de alta temperatura, $Fd\bar{3}m$. O detalhe no canto superior direito mostra uma vista expandida do difratograma do NH_4NbWO_6 , ilustrando a qualidade do ajuste dos picos 331 e 420 em duas temperaturas distintas (veja o texto para a discussão). Os círculos abertos representam os dados obtidos a $T=293$ K, e os círculos escuros, a $T=533$ K.

térmica diferencial do NH_4NbWO_6 (veja adiante, Fig. 3.11), confirmando os resultados anteriores de Groult, Michel e Raveau [149]. Estas observações são condizentes com uma transição contínua, de segunda ordem, entre a fase observada à temperatura ambiente e uma fase mais simétrica, de alta temperatura, cujo difratograma está de acordo com as condições de extinção do grupo $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. A observação de uma transição de segunda ordem entre estas duas estruturas impõe algumas restrições sobre os possíveis grupos espaciais da fase observada à temperatura ambiente [163–166], que, neste caso, deve ser um subgrupo do grupo $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

Conforme Kovalev [167], as possíveis mudanças de simetria do grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, durante uma transição de fase de segunda ordem, conduzem aos seguintes subgrupos cúbicos de face centrada: $\text{F}23$, $\text{F}4_132$, $\text{Fd}3$ e $\text{F}\bar{4}3\text{m}$. Destes quatro, apenas dois ($\text{F}\bar{4}3\text{m}$ e $\text{F}23$) permitem as reflexões de índices 420 e 640, pois os subgrupos $\text{Fd}3$ e $\text{F}4_132$ não possibilitam o aparecimento de novos picos de difração, além daqueles já permitidos pelo grupo mais simétrico, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. O grupo $\text{F}23$ pode ser obtido de $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ pela eliminação de alguns operadores de simetria, no caso, seis reflexões impróprias (S_4) e seis planos de simetria (σ_d) e constitui, portanto, um subgrupo de $\text{F}\bar{4}3\text{m}$. De modo a evitar a utilização de um grupo de simetria desnecessariamente baixa, optou-se pelo grupo $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ como provável grupo espacial de simetria do composto NH_4NbWO_6 à pressão e temperatura ambiente [168]. Esta escolha cumpre com as condições de Landau e Lifshitz para uma transição de fase de segunda ordem. Em particular, a análise de grupo fator do tungstoniobato de amônio revela a presença da representação irreduzível A_{2u} , associada à transição $\text{Fd}\bar{3}\text{m} \rightleftharpoons \text{F}\bar{4}3\text{m}$, na estrutura da fase de alta simetria [169].

A dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420, representada na Fig. 3.5, pode ser descrita por meio de uma lei de potência [170]

$$I \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\chi \quad (3.2)$$

Do ajuste da equação (3.2) aos dados experimentais, resulta uma temperatura $T_c = 455 \pm 11$ K para a transição $\text{F}\bar{4}3\text{m} \rightleftharpoons \text{Fd}\bar{3}\text{m}$ e um expoente $\chi = 0.68 \pm 0.1$. É possível que o exato valor de T_c dependa do grau de pureza da amostra, particularmente da presença de RbNbWO_6 e água de hidratação.

A presença de água de hidratação no pirocloro de amônio foi detectada em medidas de absorção no infravermelho. Para tanto, empregou-se a técnica de dispersão da amostra em uma pastilha de KBr seco. As medidas foram feitas com um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Bomem MB100, equipado com um detector de triglicina difosfato (DTGS), no intervalo espectral de 350 a 4000 cm^{-1} . No espectro de absorção no infravermelho, à temperatura ambiente (Fig. 3.6), pode-se observar a banda de estiramento O–H ao redor de 3500 cm^{-1} e, também, a pequena banda de deformação angular HÔH, em

torno de 1660 cm^{-1} . A presença de água residual no pirocloro de amônio é consistente com o fato, já conhecido, de que os pirocloros de defeito AB_2O_6 são higroscópicos, em maior ou menor grau, dependendo da natureza do cátion A [132, 171, 172].

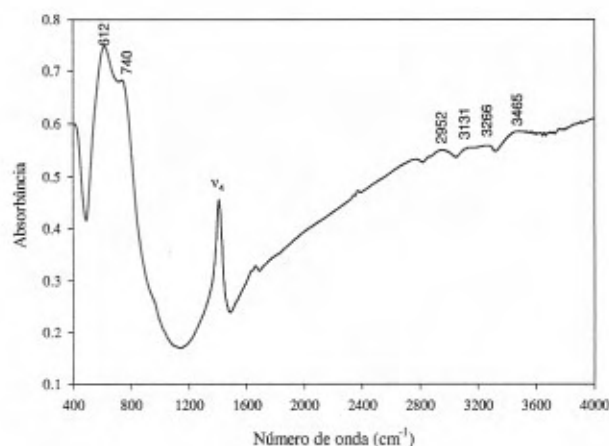


Figura 3.6: *Espectro de absorção no infravermelho do pirocloro NH_4NbWO_6 , disperso em uma pastilha de KBr . As posições dos picos mais proeminentes estão assinaladas no espectro, juntamente com o pico correspondente ao modo ν_4 do íon NH_4^+ , em torno de 1410 cm^{-1} .*

Esta água de hidratação foi irreversivelmente expulsa das cavidades do pirocloro quando a amostra foi aquecida a 520K por 1h, em vácuo. Este tratamento térmico foi feito em uma cela equipada com janelas de $NaCl$, e um aquecedor resistivo, de tal forma que a amostra pudesse ser aquecida em vácuo e mantida nestas condições para posterior aquisição do espectro de absorção no infravermelho [65]. Portanto, como os difratogramas em alta temperatura também foram adquiridos em uma câmara de vácuo, a reversibilidade da dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420 , ilustrada na Fig. 3.5, implica que o traço de água residual presente no pirocloro de amônio não desempenha um papel essencial na transição $F\bar{4}3m \rightleftharpoons Fd\bar{3}m$.

De posse de uma nova proposta para o grupo espacial de simetria para o pirocloro de amônio, procedemos à análise de Rietveld do difratograma de raios X deste composto, à pressão e temperatura ambiente [17]. O bom acordo entre o difratograma experimental do tungstoniobato de amônio e o simulado de acordo com o grupo espacial de simetria, $F\bar{4}3m$, pode ser observado na Fig. 3.7. Os detalhes da análise de Rietveld estão resumidos na Tabela 3.1, e os resultados (posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômicos) se encontram na Tabela 3.2. Os átomos de hidrogênio dos íons amônio não foram levados em

conta no modelo estrutural devido ao seu baixo fator de espalhamento atômico de raios X. A posição e os fatores de deslocamento atômico anisotrópico dos íons Nb^{5+} e W^{6+} foram refinados mantendo um vínculo de igualdade para ambos os cátions. A estrutura cristalina do NH_4NbWO_6 , de acordo com os parâmetros obtidos da análise de Rietveld do difratograma de raios X da amostra em pó, está representada na Fig. 3.8.

Tabela 3.1: *Detalhes da análise de Rietveld do difratograma de raios X em pó do pirocloro de amônio. Os valores entre parênteses representam as incertezas dos valores refinados.*

Intervalo de medida (graus 2θ , Cu $K\alpha$)	13.02 - 125.00
Passo do goniômetro (graus 2θ)	0.02
Tempo de aquisição/ponto (s)	20
Correção de ponto-zero (graus 2θ)	-0.0255(4)
Simetria	Cúbica
Grupo espacial, Z	$F\bar{4}3m$, 8
Parâmetro de rede a(Å)	10.3755(6)
Massa molecular (g/mol)	390.77
Densidade teórica ρ (g/cm ³)	4.65
Dependência angular da largura a meia altura ^a	
U	0.1362(9)
V	-0.005(2)
W	0.0222(2)
No. de picos de difração	138
No. de parâmetros refinados	21
Fatores de qualidade do ajuste ^b (%)	
R_p	5.2
R_{wp}	7.3
χ^2	4.3

$$^a FWHM^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

$$^b R_p = 100 \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum |y_i(\text{obs})|}$$

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2}$$

$$\text{onde } w_i = 1/y_i(\text{obs}).$$

Durante o processo de refinamento da estrutura, ficou evidente que um melhor ajuste entre o difratograma simulado e o experimental só poderia ser obtido relaxando a posição especial ocupada pelo íon amônio. Procedendo desta forma, o ajuste convergiu de tal forma que os íons de nitrogênio ficaram deslocados das posições especiais 4b (1/2, 1/2, 1/2) e 4d (3/4, 3/4, 3/4), do grupo $F\bar{4}3m$, passando a ocupar parcialmente dois sítios 16e (x,x,x), com $x=0.511(2)$ e $x=0.797(2)$, respectivamente. Por causa da alta correlação entre o parâmetro livre do sítio 16e e o fator de deslocamento isotrópico do nitrogênio, estes parâmetros foram refinados sequencialmente, um de cada vez, repetidas vezes. O valor relativamente pequeno

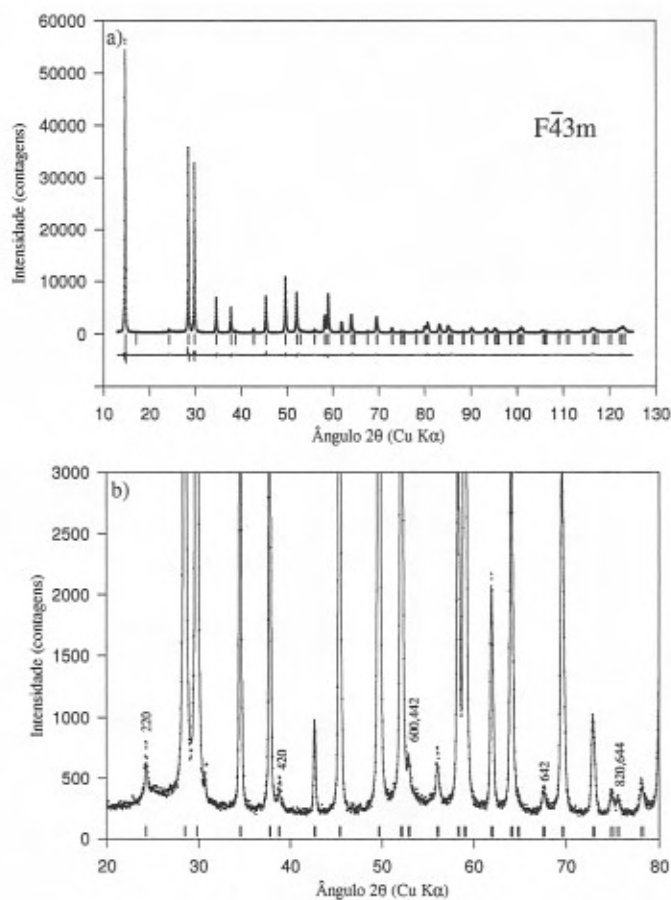


Figura 3.7: (a) Resultado da análise de Rietveld do difratograma do pirocloro de amônio, NH_4NbWO_6 em condições ambiente. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o perfil refinado de acordo com o grupo espacial de simetria $F\bar{4}3m$. A linha contínua, abaixo, é a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As pequenas marcas verticais indicam as posições esperadas dos picos permitidos no grupo $F\bar{4}3m$. (b) Vista expandida de (a), com a correta indexação dos picos de pequena intensidade. O asterisco marca a posição do pico mais intenso da impureza de $RbCO_3$ presente na amostra.

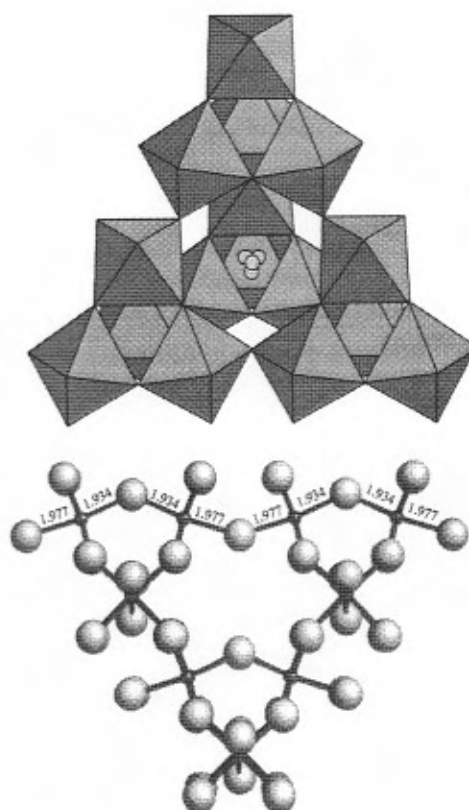


Figura 3.8: Estrutura do pirocloro de amônio, grupo espacial $F\bar{4}3m$. No topo, vista perpendicular ao plano (111). A estrutura pode ser descrita em termos de octaedros de oxigênio que compartilham os vértices, com Nb ou W ocupando uma posição próxima ao centro destes poliedros. O íon NH_4^+ é representado (fora de escala) pelas pequenas esferas próximas do centro da cavidade. Apenas 1/4 das posições equivalentes do sítio 16e são ocupadas. Abaixo: Detalhe da sub-rede B_2O_6 , ilustrando o arranjo particular dos cátions Nb/W (pequenas esferas) coordenados octaedralmente pelo oxigênio (esferas grandes). As distâncias Nb/W-O são quotadas em Ångstrons.

Tabela 3.2: *Simetria dos sítios, fator de ocupação, posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômicos obtidos da análise de Rietveld do difratograma de raios X do tungstoniobato de amônio, de acordo com o grupo espacial de simetria $F\bar{4}3m$.*

Átomo	Sítio	Ocupação ^a	x	y	z	B(Å ²)
Nb	16e	0.5	0.1290(1)	0.1290(1)	0.1290(1)	1.7 ^b
W	16e	0.5	0.1290(1)	0.1290(1)	0.1290(1)	1.7 ^b
N(1)	16e	0.25	0.511(2)	0.511(2)	0.511(2)	1.1(4)
N(2)	16e	0.25	0.797(2)	0.797(2)	0.797(2)	1.1(4)
O(1)	24f	1.0	0.184(1)	0	0	1.4(1)
O(2)	24g	1.0	0.445(1)	1/4	1/4	1.4(1)

^a Não ajustado.

^b Parâmetro de deslocamento atômico isotrópico equivalente, obtido de $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 0.0040(1)$; $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = -0.0028(1)$

do fator de deslocamento atômico do nitrogênio, $B=1.1 \text{ \AA}^2$, é um artefato do processo de refinamento estrutural, que busca compensar o efeito da distribuição estatística dos íons NH_4^+ entre as várias posições equivalentes nos dois sítios 16e parcialmente ocupados³. Quando o refinamento da estrutura é feito mantendo-se os íons amônio fixados nos sítios 4b e 4d, o valor do fator de deslocamento atômico isotrópico do nitrogênio converge para $8.7 \pm 0.5 \text{ \AA}^2$, essencialmente idêntico ao valor obtido por Kuntz, $B = 8.8 \pm 0.2 \text{ \AA}^2$ [136], a partir de medidas de difração de nêutrons.

O refinamento da matriz de deslocamento atômico anisotrópico dos íons Nb/W converge para uma solução que apresenta um autovalor negativo, muito próximo de zero⁴. Este resultado não-físico deve-se, provavelmente, a uma deficiência do modelo estrutural refinado, que pode não descrever adequadamente o ordenamento dos cátions Nb/W na subrede B_2O_6 , tal como ocorre com certa frequência em perovskitas ABO_3 , quando o sítio B é ocupado por cátions de raio e carga distintos [174].

No padrão de difração do tungstoniobato de amônio efetivamente há evidências de que algum tipo de ordenamento de curto alcance está afetando a largura e a intensidade dos picos de difração. Isto pode ser apreciado na Fig. 3.9, onde a largura a meia altura (FWHM) de vários picos de difração, ajustados individualmente com uma função do tipo pseudo-Voigt, é representada como uma função do ângulo de difração. Além do pirocloro de amônio, a Fig. 3.9 apresenta a dependência angular da largura a meia altura dos picos de difração

³Esta conclusão é suportada pela observação de que os picos Raman ativos ν_2 e ν_4 , do íon amônio (ver adiante, Fig. 3.15), são ambos bastante largos, em consequência do alto valor do desvio quadrático médio da posição de equilíbrio dos íons NH_4^+ no interior das cavidades do pirocloro, e da formação de pontes de hidrogênio, com variado grau de intensidade, com os átomos de oxigênio do *framework* [173].

⁴Esta matriz está relacionada à forma espacial do elipsóide de deslocamento atômico anisotrópico, e é definida positiva.

do RbNbWO_6 e de um padrão para determinação da largura de linha instrumental, LaB_6 (NIST SRM660 [175]). A partir do alargamento exibido pelos picos do pirocloro de amônio indexados no gráfico da Fig. 3.9, e assumindo que este alargamento é devido apenas a efeitos de tamanho [101], pode-se estimar uma dimensão da ordem de 200Å para o tamanho dos domínios coerentes no pirocloro NH_4NbWO_6 . Este ordenamento poderia resultar da habilidade dos íons amônio de estabelecer pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio do *framework*, afetando indiretamente, desta forma, a posição de equilíbrio dos cátions Nb/W no interior dos octaedros de primeira coordenação. Em apoio a esta hipótese, pode-se observar que a Fig. 3.9 não apresenta qualquer evidência de alargamento anisotrópico no composto análogo, RbNbWO_6 . Frequentemente, pequenas deficiências nos modelos estruturais refinados pelo método de Rietveld acabam se refletindo nos valores obtidos para os fatores de deslocamento atômico [157]. É, portanto, razoável supor que o principal efeito deste ordenamento de curto alcance, na estrutura de pirocloro, se dê sobre os fatores anisotrópicos de deslocamento atômico dos cátions Nb/W, o que pode explicar o resultado de que a matriz destes coeficientes, após o refinamento da estrutura, exibe um autovalor ligeiramente negativo.

De acordo com os dados da Tabela 3.2, os cátions Nb/W no pirocloro de amônio encontram-se deslocados 0.072Å do centro do octaedro de oxigênio, ao longo da direção [111]. Em geral, a magnitude deste deslocamento é influenciada pela valência e raio iônico do cátion octaedralmente coordenado [176]. O caráter acêntrico de alguns pirocloros de defeito já havia sido evidenciado por Sleight *et al.* [177] e estudos anteriores concluíram que a estrutura de pirocloro é geralmente mais complexa que aquela associada ao grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ [178–183]. Nestes estudos, o deslocamento dos metais do centro dos octaedros de primeira coordenação, em pirocloros do tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$, foi associado a um ordenamento oxigênio-vacância. Este tipo de ordenamento é comumente observado em pirocloros de defeito nos quais o cátion A é bastante polarizável, o que leva à suposição de que a polarizabilidade do cátion A desempenha um papel importante no mecanismo responsável pelo deslocamento dos cátions B do centro dos octaedros. No caso do pirocloro NH_4NbWO_6 , em particular, a formação de pontes de hidrogênio entre os íons amônio e os átomos de oxigênio do *framework* altera o potencial local e, conseqüentemente, afeta a posição dos cátions Nb/W situados nas proximidades. De acordo com este modelo, o processo dinâmico de criação e destruição de pontes N-H...O contribui para a formação dos pequenos domínios coerentes, revelados pela análise da Fig. 3.9, com um tamanho típico da ordem de 200Å . Como mostra a Fig. 3.9, o efeito destes pequenos domínios sobre o difratograma do pirocloro de amônio só é perceptível nos picos de pequena intensidade, cuja presença atesta a redução de simetria do grupo $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

Como a posição (e, indiretamente, a largura a meia altura) dos picos Raman ativos ν_2 e ν_4 do íon NH_4^+ (ver adiante, Fig. 3.15) é afetada pela formação de pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio do *framework*, seria interessante acompanhar a variação com a

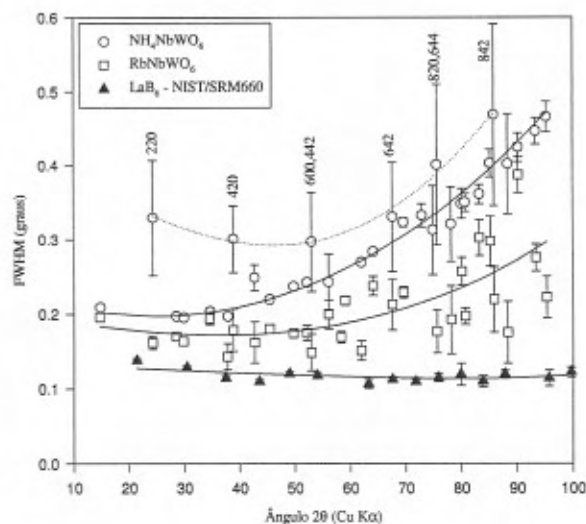


Figura 3.9: Dependência angular da largura a meia altura ($FWHM$) de diversos picos de difração de raios X dos compostos NH_4NbWO_6 , $RbNbWO_6$ e do padrão LaB_6 . Os picos do tungstoniobato de amônio que apresentam alargamento anisotrópico são identificados pelos seus índices de Miller. As linhas sólidas e pontilhada representam o ajuste da dependência angular usual da largura a meia altura [157, 158]. Os dados foram obtidos a partir do ajuste individual, de cada pico de difração, com uma função do tipo pseudo-Voigt, levando em conta a contribuição da radiação $Cu K\alpha_1$ e $Cu K\alpha_2$. Os símbolos estão identificados na legenda na parte superior esquerda da figura.

temperatura da posição (e largura a meia altura) deste picos, de modo a verificar se há alguma correlação com a variação de intensidade do pico 420 com a temperatura, como ilustrado na Fig. 3.5. Isto ajudaria a verificar em que medida a formação de pontes de hidrogênio $N-H \cdots O$ influencia na transição $Fd\bar{3}m \rightarrow F\bar{4}3m$. Se esta correlação não existir, a provável razão da diminuição da simetria, na transição $Fd\bar{3}m \rightarrow F\bar{4}3m$, estaria na forma particular do potencial a que estão submetidos os cátions Nb/W no interior dos octaedros de oxigênio, cuja posição de mínimo (ou mínimos), neste caso, não deve coincidir com o centro de inversão, abaixo de T_c , independente da formação ou não de pontes $N-H \cdots O$.

Os resultados desta análise estrutural do NH_4NbWO_6 , à pressão e temperatura ambiente, foram aceitos para inclusão na mais recente versão das fichas de dados de difração de raios X, do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)⁵.

⁵ Powder Diffraction File - Release 2000, ficha de número 50-1869.

3.2.2 Transição de fase em baixa temperatura

Mesmo uma rápida observação da Fig. 3.5 sugere a ocorrência de outra transição de fase do NH_4NbWO_6 à pressão ambiente, desta vez em baixas temperaturas. De fato, naquela figura percebe-se uma descontinuidade da variação da intensidade integrada do pico 420, abaixo de 220 K. Esta descontinuidade é acompanhada de uma variação do parâmetro de rede do pirocloro de amônio, como pode-se observar na Fig. 3.10. Nenhuma outra alteração significativa pôde ser percebida no difratograma do pirocloro de amônio, o que sugere que a modificação estrutural associada a esta transição deve ser sutil. O efeito desta transição é igualmente visível no resultado da análise calorimétrica diferencial (DSC) do NH_4NbWO_6 , ilustrado na Fig. 3.11. Nesta, pode-se apreciar a mudança de calor específico deste pirocloro em 217 K, em concordância com a temperatura em que se dá a descontinuidade do parâmetro de rede.

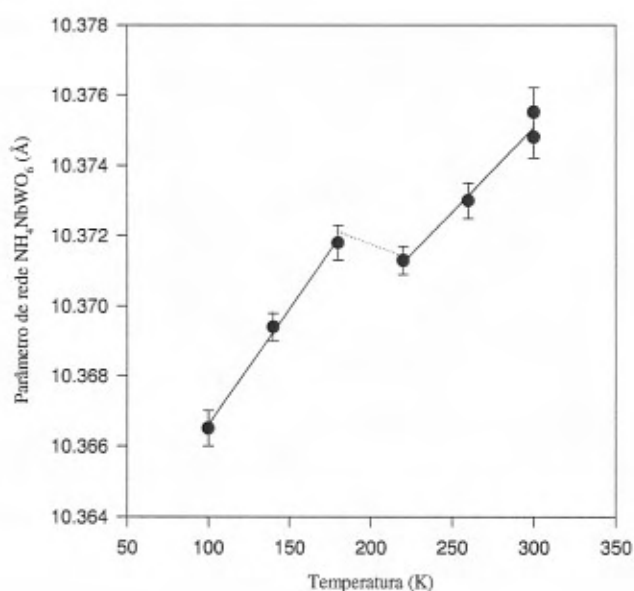


Figura 3.10: Dependência com a temperatura do parâmetro de rede do tungstoniobato de amônio. Pode-se observar a pequena descontinuidade abaixo de 220K (compare com a Fig. 3.5). As linhas contínua e pontilhada são guias para os olhos.

Considerando uma dependência linear entre o volume da cela unitária do pirocloro e a temperatura,

$$V(T) = V_0 [1 + \alpha(T - 298)] \quad (3.3)$$

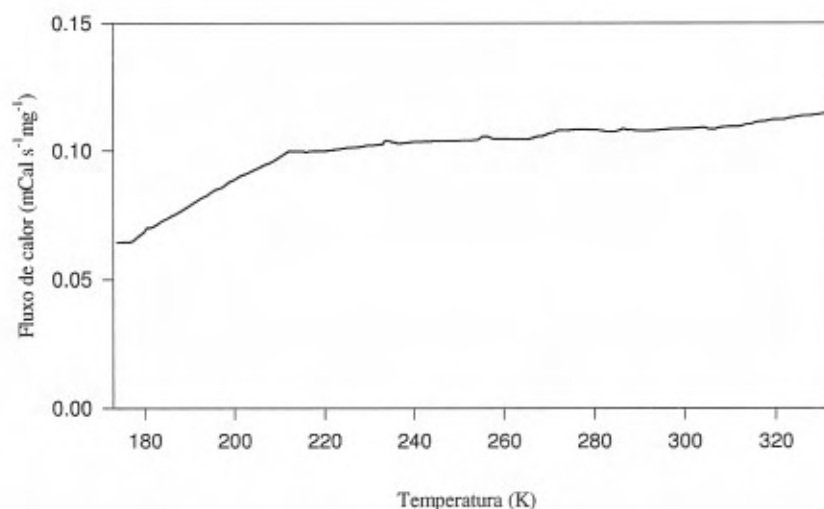


Figura 3.11: Resultado da análise de DSC do pirocloro de amônio. Observe a mudança de calor específico, em 217 K, e a aparente ausência de calor latente de transição.

onde V_0 é o volume da cela unitária a $T=298$ K e α é o coeficiente de expansão térmica. O ajuste desta expressão aos dados da Fig. 3.10, resulta, para a fase de baixa temperatura do NH_4NbWO_6 , em $\alpha=(1.9\pm 0.1)\times 10^{-5}$ K^{-1} e $V_0=1118.3\pm 0.2$ \AA^3 e, para a fase $F\bar{4}3m$, $\alpha=(1.4\pm 0.1)\times 10^{-5}$ K^{-1} e $V_0=1116.7\pm 0.2$ \AA^3 . Este último valor confere, dentro da margem de incerteza, com o resultado obtido da análise de Rietveld do difratograma do NH_4NbWO_6 à temperatura ambiente (conforme Tabela 3.1).

O resultado da análise de DSC do pirocloro RbNbWO_6 é essencialmente idêntico ao do pirocloro de amônio, com alteração do calor específico a uma temperatura de 212 K. Isto significa que esta transição de baixa temperatura não está relacionada a um eventual “congelamento” de modos rotacionais/libracionais do íon NH_4^+ . A similaridade entre os resultados de DSC obtidos para os pirocloros de amônio e de rubídio, aliada à ausência de calor latente de transição, sugere tratar-se de uma transição displaciva isosimétrica [133, 184, 185], caracterizada por uma ligeira alteração da posição dos átomos de oxigênio na sub-rede B_2O_6 ou do cátion NH_4^+/Rb no interior das cavidades.

3.3 Comportamento do composto NH_4NbWO_6 em altas pressões

Nesta seção será descrito o comportamento do pirocloro de amônio sob altas pressões, incluindo a inusitada reação de inserção de água em altas pressões, *com aumento de volume da cela unitária do pirocloro*, bem como as transições de fase estruturais, induzidas pela aplicação de pressão, que foram caracterizadas por medidas *in situ* de difração de raios X e espectroscopia vibracional (Raman e FTIR), em experimentos conduzidos com a câmara de bigornas de diamante.

3.3.1 Reação de inserção de água em altas pressões

Os espectros de difração de raios X por dispersão em energia foram obtidos com o equipamento descrito no Capítulo 2. O pirocloro NH_4NbWO_6 foi submetido a pressões de até 16 GPa, com auxílio de uma câmara de bigornas de diamantes (DAC). A influência do meio transmissor de pressão sobre a compressibilidade deste composto foi objeto de estudos anteriores [3, 4]. Estes resultados serão aqui revistos à luz de alguns experimentos posteriores, e comparados com resultados obtidos com outros pirocloros de defeito.

A evolução do espectro de difração de raios X do NH_4NbWO_6 com a pressão pode ser observada na Fig. 3.12. As medidas até 7.76 GPa foram realizadas com um ângulo de difração $2\theta = 8.4^\circ$, ou seja, com $Ed = 84.5 \text{ keV \AA}$. O espectro no topo da figura, obtido em 16.0 GPa, e a seqüência decrescente de pressão, foram obtidos com um ângulo $2\theta = 11.2^\circ$. As medidas foram feitas utilizando como meio transmissor de pressão uma mistura metanol-etanol (4:1), com exceção do espectro em 16.0 GPa, cujo meio transmissor era NaCl.

A obtenção de espectros de difração de raios X de boa qualidade, de amostras de pirocloro de amônio, na DAC, requer cerca de 24 horas de integração, no dispositivo multicanal. Isto significa que a determinação de uma curva de compressibilidade, como aquelas representadas na Fig. 3.13, implica em cerca de um mês de trabalho experimental.

No intervalo de distância interplanar considerado ($1.5 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 5 \text{ \AA}$) não se observa nenhuma nova reflexão até cerca de 6 GPa. Além do deslocamento dos picos de difração, em função da diminuição do parâmetro de rede com o aumento da pressão, o único efeito observado é uma diminuição gradual da intensidade dos picos da fase de baixa pressão e o aparecimento, acima de 6 GPa, de um novo pico entre os picos 311 e 222 da fase de baixa pressão. Este processo é reversível e apresenta histerese: o espectro só volta a apresentar as características originais abaixo de 2.70 GPa.

O mesmo comportamento foi observado utilizando como meio transmissor de pressão seja uma mistura de metanol-etanol (4:1 em volume), seja NaCl. Por outro lado, um efeito inesperado foi observado quando se utilizou como meio transmissor uma mistura metanol-etanol-

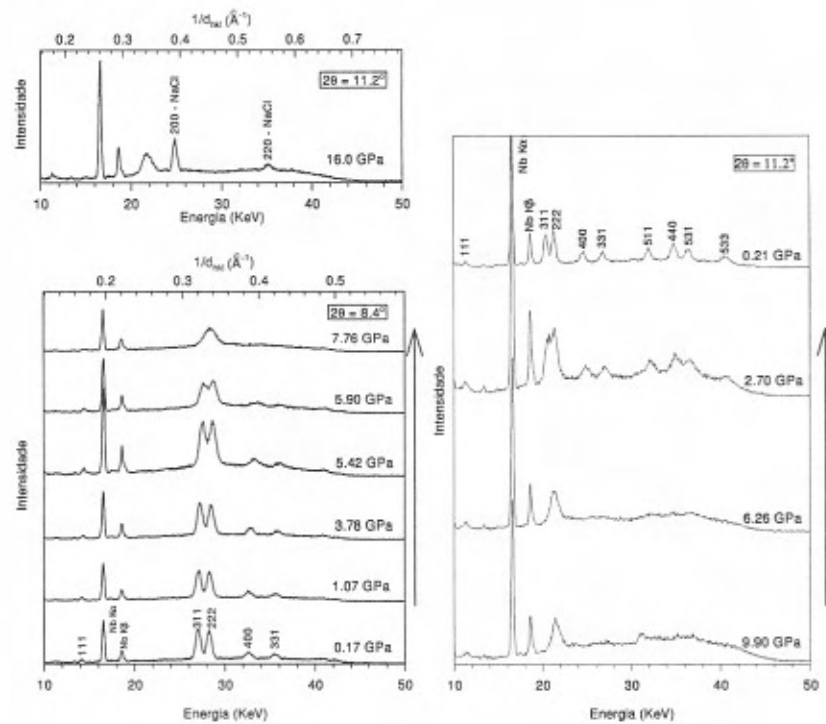


Figura 3.12: Espectro de difração de raios X do NH_4NbWO_6 em função da pressão. Observe a evolução do pico que surge entre os picos 311 e 222 da fase de baixa pressão. No topo, à esquerda: espectro de difração de raios X à pressão limite atingida neste trabalho. Os picos em 25 e 35 KeV são atribuídos ao meio transmissor de pressão, NaCl. À direita: evolução do espectro de difração de NH_4NbWO_6 - sequência decrescente de pressão. Observe que o pico largo, no espectro a 9.90 GPa, permanece visível mesmo à pressão de 2.70 GPa, evidenciando a histerese da transição. As setas laterais indicam a sequência temporal de aquisição destes espectros.

água (16:3:1, em volume). Neste caso, o volume da cela unitária do composto NH_4NbWO_6 aumentou a partir de cerca de 2 GPa (Fig. 3.13), chegando inclusive a assumir um valor superior ao valor à pressão ambiente, sem maiores alterações no espectro de difração de raios X.

Este efeito, inédito na literatura, foi sistemática e cuidadosamente verificado, de modo a demonstrar inequivocamente que não se tratava de um problema com o equipamento. De fato, mesmo uma pequena variação angular, da ordem de *dois centésimos de grau* (2θ), poderia explicar esta aparente anomalia. Considerando que o equipamento de difração deve permanecer estático, durante a aquisição dos dados, por um período de algumas semanas, uma variação no ângulo de difração da ordem de centésimo de grau não pode ser descartada *a priori*. Assim, várias medidas foram tomadas procurando evitar uma possível variação angular, ou mesmo detectá-la, com o uso de relógios comparadores. Nenhum destes procedimentos teve o efeito esperado, e o aumento de volume do pirocloro de amônio, em altas pressões, continuou sendo observado. Nestes experimentos, sempre utilizou-se como meio transmissor a mistura metanol-etanol-água. Finalmente, foi possível identificar a origem deste fenômeno, quando ficou evidenciado que o efeito de aumento de volume ocorria sempre em torno de uma mesma pressão e apenas quando o meio transmissor continha água.

Conforme verificou-se a seguir, a magnitude deste efeito depende do conteúdo de água presente no meio transmissor, e da proporção deste em relação à quantidade de pirocloro presente no interior do orifício da gaxeta. A mistura metanol-etanol (4:1), bastante higroscópica, contém uma pequena quantidade de água, de modo que um pequeno aumento de volume do pirocloro de amônio, em altas pressões, pôde ser observado mesmo com este meio transmissor de pressão, quando sua proporção em relação à quantidade de amostra presente na gaxeta era elevada.

A observação de que o aumento de volume do pirocloro de amônio acontece apenas na presença de um meio transmissor de pressão contendo água levou à suposição de que se trata de uma *reação de inserção* [186] de água do meio transmissor para o interior das cavidades do pirocloro NH_4NbWO_6 , provocando uma expansão destas cavidades e aumentando, assim, o volume da cela unitária deste composto. O aumento relativo do volume da cela unitária do composto NH_4NbWO_6 (cerca de 6%, extrapolando a $P \rightarrow 0$) é da mesma ordem do aumento de volume do pirocloro $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a_0 = 10.507 \text{ \AA}$) relativo ao composto não-hidratado ($a_0 = 10.340 \text{ \AA}$) [141], a saber, 5%. Este aumento de volume em altas pressões é reversível, com uma histerese inferior a ~ 0.3 GPa.

É importante notar que este efeito não representa uma violação do princípio de LeChâtelier [34], pois enquanto o sub-sistema NH_4NbWO_6 aumenta de volume, segundo nossas estimativas [4], o sistema como um todo, contido no interior do orifício da gaxeta (meio transmissor de pressão + amostra + rubi) diminui de volume à medida que a pressão aumenta.

A ausência de histerese no processo de inserção sugere que as moléculas de água se inserem

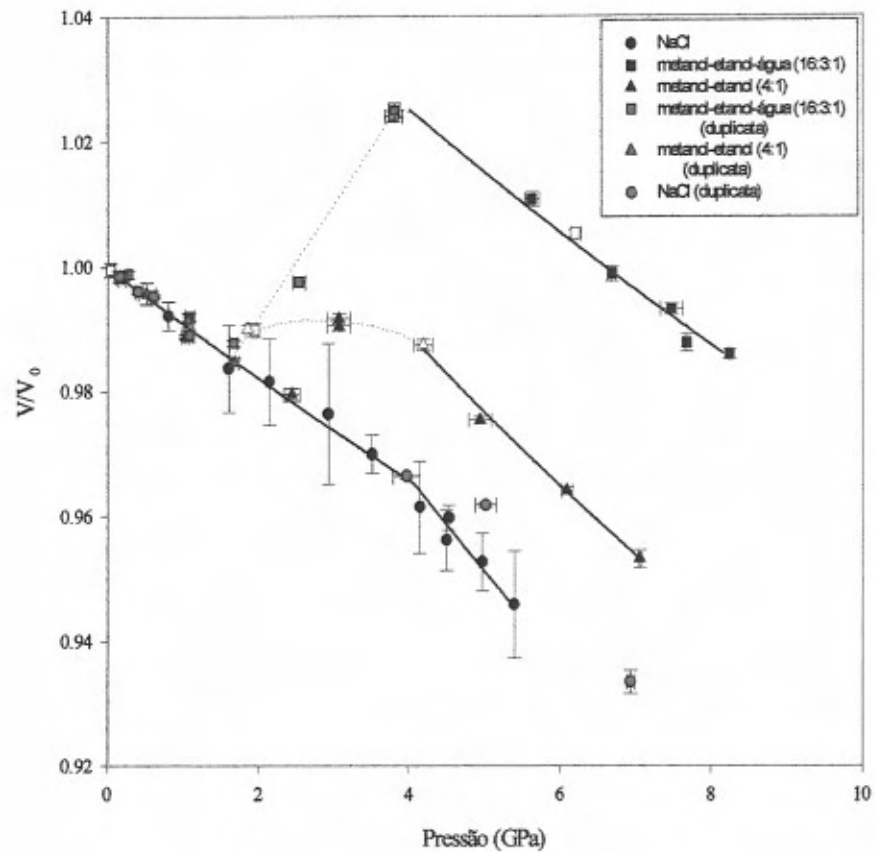


Figura 3.13: Efeito de diferentes meios transmissores de pressão sobre a variação com a pressão do volume da cela unitária do pirocloro NH_4NbWO_6 . Símbolos abertos referem-se à seqüência de diminuição da pressão. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. As linhas contínuas representam o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais. Os pontos vermelhos, não interligados por linhas, obtidos com meio transmissor NaCl, serão discutidos adiante.

num sítio bem definido no interior das cavidades do pirocloro. Considerações envolvendo o potencial eletrostático, volume acessível e a similaridade com outros pirocloros higroscópicos levam a supor que os átomos de oxigênio das moléculas de água ocupam o sítio 16e (x,x,x), com $x \approx 5/8$ [4]. Baseado neste modelo, foram feitas simulações do padrão de difração antes e após a inserção de água, sem qualquer outra alteração na estrutura do pirocloro. Os resultados apontam para um aumento da intensidade relativa do pico 222 e, concomitantemente, uma diminuição da intensidade do pico 311, além de outras alterações menores. De fato, tais alterações de intensidade relativa puderam ser observadas experimentalmente nos espectros de difração de raios X por dispersão em energia, como mostra a Fig. 3.14. A variação de intensidade relativa destes picos de difração ocorre simultaneamente com o processo de inserção de água. Nenhuma alteração significativa nas intensidades é observada quando o meio transmissor é NaCl, o que atesta que o fenômeno não se deve a um simples rearranjo estrutural do pirocloro. Nenhuma variação da intensidade do pico 222 ocorreria se a água ocupasse os sítios 4a (0,0,0) ou 4d (3/4,3/4,3/4), do grupo espacial $F\bar{4}3m$.

Baseado no conteúdo total de água no orifício da gaxeta na DAC, pode-se estimar que o limite para a fase hidratada de alta pressão, $\text{NH}_4\text{NbWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ é $x \leq 0.4$. Este resultado aponta para uma ocupação parcial do sítio 16e [4].

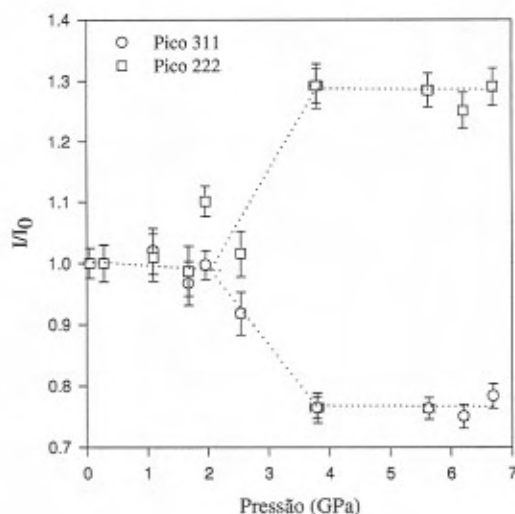


Figura 3.14: Dependência com a pressão da intensidade relativa dos picos de difração 311 e 222 do pirocloro de amônio. O índice zero refere-se à pressão ambiente. Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

A hipótese de que o aumento de volume da cela unitária do NH_4NbWO_6 em altas pressões

se deve à entrada de moléculas de água do meio transmissor de pressão no interior das cavidades do composto, levou à previsão de que haveria influência do meio sobre a dependência com a pressão do número de onda dos modos vibracionais do íon amônio. Isso parece razoável, pois as moléculas do meio transmissor de pressão estariam alojadas, no interior das cavidades da estrutura do NH_4NbWO_6 , nas proximidades do íon NH_4^+ .

O efeito da pressão sobre o espectro vibracional do pirocloro NH_4NbWO_6 foi estudado *in situ* por espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. Este estudo concentrou-se no efeito da pressão sobre os modos vibracionais do íon NH_4^+ , particularmente os modos de deformação angular ν_2 e ν_4 . O espectro de absorção no infravermelho do pirocloro de amônio, à pressão ambiente, pode ser visto na Fig. 3.6, e o espectro Raman na Fig. 3.15.

A Fig. 3.16 ilustra o efeito da pressão sobre o espectro Raman do NH_4NbWO_6 na região em que se observa o pico ν_2 . O modo ν_4 , também Raman ativo, não pôde ser observado nestes experimentos, pois sua posição praticamente coincide com a do pico R_1 do dubleto de fluorescência do rubi (calibrante de pressão). Como se observa na Fig. 3.16, o pico ν_2 do íon NH_4^+ se alarga e diminui sensivelmente de intensidade com o aumento da pressão, complicando sobremaneira as medidas, que passam a exigir tempos de integração no CCD da ordem de 1000s, de modo a distinguir minimamente o sinal Raman do ruído de fundo. Mesmo assim, o pico ν_2 praticamente desaparece acima de 6 GPa, só retornando com o alívio da pressão.

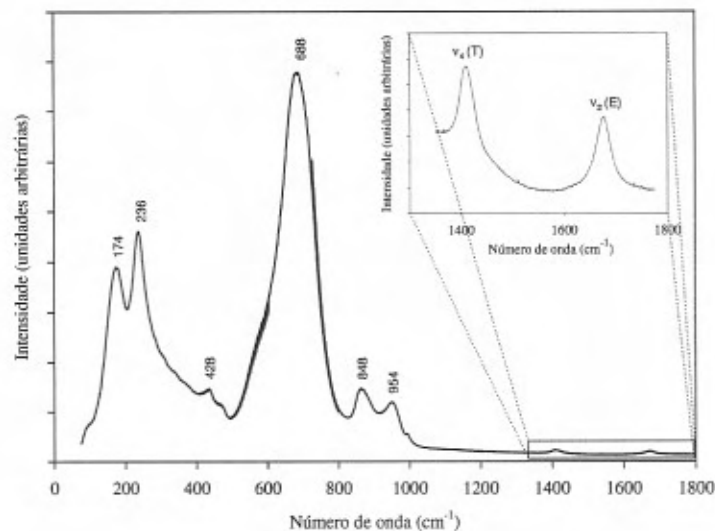


Figura 3.15: Espectro Raman do pirocloro NH_4NbWO_6 à pressão ambiente. No detalhe, ampliação da porção do espectro na região dos modos ν_2 e ν_4 do íon amônio.

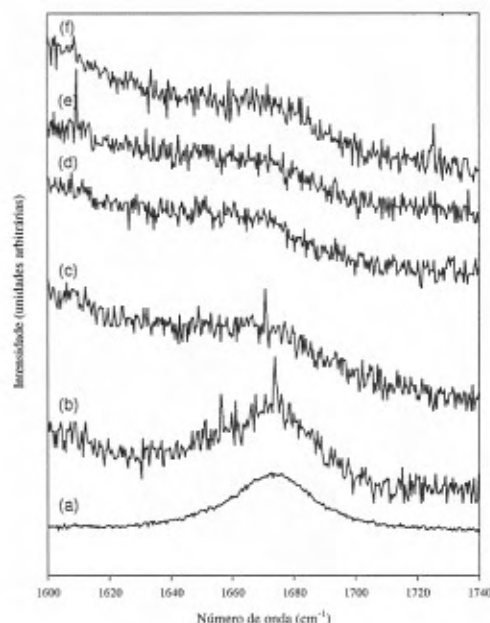


Figura 3.16: *Seqüência típica de espectros Raman do pirocloro de amônio em alta pressão, na região do pico ν_2 (NH_4^+). Meio transmissor de pressão metanol-etanol (4:1). (a) $P=0$, (b) $P=1.4$ GPa, (c) $P=3.8$ GPa, (d) $P=6.3$ GPa, (e) $P=4.4$ GPa, (f) $P=1.6$ GPa. A intensidade dos espectros (b)-(f) foi multiplicada por um fator de 10.*

Apesar da baixa relação sinal:ruído, foi possível determinar experimentalmente a dependência da posição do máximo do pico ν_2 com a pressão, para três distintos meios transmissores de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1), metanol-etanol (4:1) e óleo de silicone. Os resultados destes experimentos estão resumidos na Fig. 3.17.

Como pode-se observar na Fig. 3.17, há um grande aumento no número de onda associado ao modo de deformação angular ν_2 , de cerca de 20 cm^{-1} , entre 1.5 GPa e 3 GPa, quando se utiliza uma mistura metanol-etanol-água como meio transmissor de pressão. Este aumento do número de onda pode ser atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água do meio transmissor de pressão, que penetraram no interior das cavidades do NH_4NbWO_6 , e os íons amônio do pirocloro. Veremos, adiante, como essa afirmação é suportada por resultados de experimentos computacionais.

Esta observação, prevista como consequência da interação entre o meio transmissor de pressão e o pirocloro NH_4NbWO_6 , constitui um forte indício a favor do mecanismo de entrada de moléculas do meio hidrostático no interior das cavidades do NH_4NbWO_6 , como responsável pelo aumento do volume da cela unitária deste composto entre 1.5 e 3 GPa. Este efeito

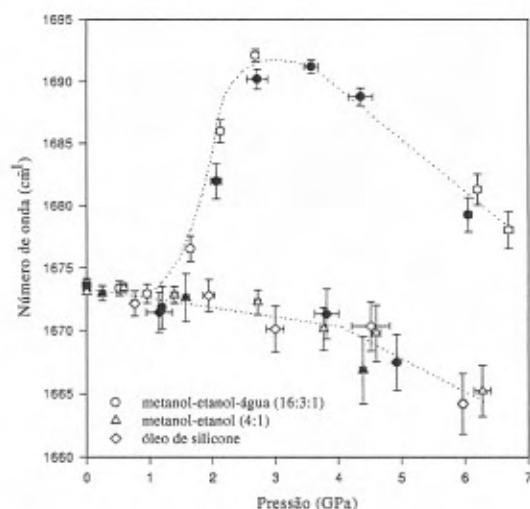


Figura 3.17: Número de onda do modo ν_2 do íon NH_4^+ em função da pressão e do meio transmissor, na DAC. Símbolos claros e escuros referem-se à seqüência de aumento e diminuição da pressão, respectivamente. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

constitui, portanto, uma espécie de hidratação do composto NH_4NbWO_6 em altas pressões.

Deve-se ressaltar que, segundo é do nosso conhecimento, esta é a primeira vez que se observa um efeito dessa natureza, ou seja, uma reação de inserção com aumento de volume da rede hospedeira em altas pressões, reversível, e que não provoca uma alteração significativa da estrutura do composto hospedeiro. Há, isso sim, trabalhos anteriores que descrevem efeitos da interação entre o meio transmissor de pressão e compostos que apresentam cavidades ou canais interconectados. Este é o caso da zeolita 4A, cujo comportamento varia entre o de um sólido de pequena compressibilidade (com água como meio transmissor de pressão), até um sólido relativamente compressível, com diversas transições de fases (com uma mistura metanol-etanol como meio transmissor de pressão) [187, 188]. A literatura apresenta ainda outros efeitos curiosos, decorrentes da interação da amostra com o meio transmissor em altas pressões, tais como a inclusão de moléculas de pentano em sítios intersticiais da fullerita (C_{60} bulk) [189], a inserção de água nos canais da cordierita [190] e uma transição de fase do CuGeO_3 induzida por inserção de álcool, posteriormente refutada [191–193]. Entretanto, em nenhum destes estudos foi observado aumento de volume da rede hospedeira em altas pressões. Um efeito semelhante ao aqui reportado foi observado por um grupo de pesquisa de Tsukuba (Japão), após a publicação dos nossos resultados relativos ao pirocloro de amônio [4], em estudos do comportamento de um titanato com estrutura de camadas tipo

lepidocrocita (γ -FeOOH), no qual se dá inserção de moléculas de metanol/etanol do meio transmissor, em altas pressões, com expansão uniaxial da estrutura deste composto [194].

Experimentos posteriores forneceram evidências de que, sob certas condições, a estrutura de pirocloro pode intercalar moléculas de O_2/N_2 , de maneira irreversível, quando submetida a um processo prolongado de moagem de alta energia. Este interessante fenômeno deverá ser tema de estudos futuros.

3.3.2 Transições de fase estruturais em alta pressão

Além da inusitada reação de inserção de água em altas pressões, o pirocloro de amônio apresenta ainda duas transições de fase no intervalo de pressão até 16 GPa. Tal como se observa na Fig. 3.13, há um aumento da compressibilidade do NH_4NbWO_6 , em cerca de 4 GPa, revelado pela variação da declividade, $d(V/V_0)/dP$. Este efeito não apresenta histerese, o que sugere tratar-se de uma transição de fase displaciva, promovida por um rearranjo dos octaedros de oxigênio (*polyhedral tilting*), sem alteração da esfera de primeira coordenação. A fase do composto NH_4NbWO_6 entre 4 e 6 GPa será denominada, daqui para adiante, fase II.

Os resultados experimentais sugerem ser esta transição de segunda ordem, o que implica numa relação do tipo grupo-subgrupo entre as fases de alta (fase II) e baixa pressão (fase I, $F\bar{4}3m$) [163]. Frequentemente, as fases de alta pressão constituem fases menos simétricas do que a fase observada à pressão ambiente. Como nenhuma nova reflexão foi observada acima de 4 GPa, até cerca de 6 GPa, e como todas as reflexões podem ser indexadas de acordo com a mesma simetria cúbica, uma análise dos subgrupos espaciais do grupo $F\bar{4}3m$ sugere, como provável candidato a grupo de simetria da fase II, o grupo cúbico $F23$. Neste grupo, a simetria do sítio ocupado pelo íon amônio seria $23 (T)$ e, portanto, não haveria desdobramento dos modo de deformação angular ν_2 e ν_4 [195], como de fato não se observa nos espectros Raman e de absorção no infravermelho, do pirocloro de amônio em altas pressões. Os dados obtidos com NaCl como meio transmissor de pressão (duplicata - círculos vermelhos na Fig. 3.13) sugerem a possibilidade de que a fase de baixa pressão possa ser retida, sob certas condições, até uma pressão de cerca de 5 GPa. Entretanto, os resultados, em pequeno número, não permitem uma conclusão definitiva a este respeito. A determinação da estrutura da fase II do pirocloro de amônio depende da obtenção de espectros de melhor qualidade, seja de difração de raios X por dispersão angular ou, preferencialmente, difração de nêutrons, em altas pressões, o que permitiria a aplicação da análise de Rietveld e a verificação da adequação do grupo espacial $F23$ à descrição da estrutura cristalina da fase II.

A razão do aumento da compressibilidade com a transição para a fase II, merece uma discussão, uma vez que transições de fase em altas pressões geralmente levam à formação de fases menos compressíveis que a fase original, de modo a diminuir a contribuição do termo de volume à energia livre de Gibbs. No entanto, há casos em que uma transição (comumente

de segunda ordem) dá origem a fases mais compressíveis em altas pressões. Tal é o caso, por exemplo, do ReO_3 e do $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [196–199]. A explicação para este comportamento anômalo reside no fato de que, em certas circunstâncias, estas transições promovem uma diminuição da simetria cristalina e, conseqüentemente, um aumento do número de graus de liberdade do sistema. Em outras palavras, certos vínculos, que antes se traduziam na presença de determinados operadores de simetria do grupo espacial de simetria do cristal, deixam de existir na fase de alta pressão, de modo que o sistema passa a ter liberdade de se rearranjar de maneiras que antes eram energeticamente desfavoráveis [196–199]. Disto resulta o aumento da compressibilidade, em altas pressões, após a transição de fase.

Em pressões de cerca de 6 GPa, percebe-se o aparecimento de um novo pico de difração, entre os picos 311 e 222 da fase II (conforme a Fig. 3.12). A formação deste pico ocorre concomitantemente com a redução da intensidade dos picos de difração da fase II. Portanto, a fase II evolui, acima de 6 GPa, para uma nova fase (fase III), que se mantém até a pressão superior atingida neste trabalho, 16 GPa. Esta transição é reversível e apresenta uma histerese relativamente grande, pois apenas abaixo de 3 GPa voltam a aparecer os picos característicos da fase de baixa pressão. Estes picos não apresentam alargamento em relação à amostra não processada, o que indica que esta transição não provoca diminuição irreversível do tamanho dos domínios coerentes na amostra de NH_4NbWO_6 . Portanto, é de se supor que a largura relativamente grande do pico característico da fase III seja devida à presença, na amostra, de tensões residuais devido à transição de fase, ou a uma redução reversível da ordem de longo alcance nos cristalitos. Em princípio, seria possível testar estas hipóteses observando a dependência angular (ou em energia, neste caso) do alargamento dos picos de difração, que é diferente, dependendo da origem física deste alargamento [101]. Isto, no entanto, não foi possível, devido ao número extremamente limitado de picos de difração observados na fase III.

Nossos resultados sugerem que a exata pressão em que a transição II \rightarrow III ocorre depende do grau de tensão deviatória a que a amostra se encontra submetida no interior da DAC. A natureza da fase III, inicialmente considerada como uma fase parcialmente desordenada, pôde ser melhor compreendida a partir dos resultados obtidos com o pirocloro RbNbWO_6 , que serão discutidos na próxima seção.

Além das medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman, o comportamento do pirocloro de amônio em altas pressões também foi estudado em experimentos de absorção no infravermelho. Uma seqüência típica de espectros de absorção no infravermelho em altas pressões do pirocloro NH_4NbWO_6 , disperso em KBr, na DAC, pode ser apreciada na Fig. 3.18. Esta figura destaca o pico ν_4 do íon amônio (compare com a Fig. 3.6). De modo a determinar com precisão a posição do máximo e a largura a meia altura, o perfil deste pico foi ajustado por uma função gaussiana assimétrica do tipo

$$y(x) = a \exp \left[-\frac{(x - c)^2}{2b^2} \right] + d \exp(tx) \operatorname{erfc} \left(\frac{x - c}{r} \right) + \text{background} \quad (3.4)$$

onde a , b , c , d , t e r são parâmetros do modelo, erfc é a função erro complementar e o *background* é representado por um polinômio de segundo grau. A posição do máximo desta função, assim como a largura a meia altura, são representados em função da pressão na Fig. 3.19.

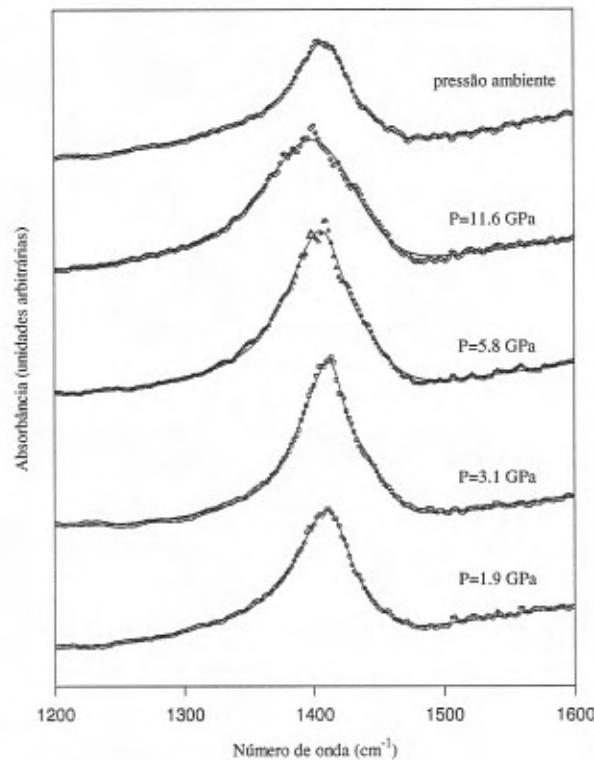


Figura 3.18: Dependência com a pressão do espectro de absorção no infravermelho do pirocloro de amônio, na região do modo $\nu_4(\text{NH}_4^+)$.

Tal como se observa na Fig. 3.18, exceto por pequenas alterações no perfil do pico ν_4 , não há indícios que apontem para um desdobramento (*splitting*) do modo ν_4 , em altas pressões. Por outro lado, o aumento da largura a meia altura com a pressão sugere que a cavidade formada pelos átomos de oxigênio em torno do íon amônio, se deforma e que o potencial, no sítio ocupado pelo íon NH_4^+ , se torna progressivamente menos homogêneo e isotrópico à medida em que a pressão aumenta.

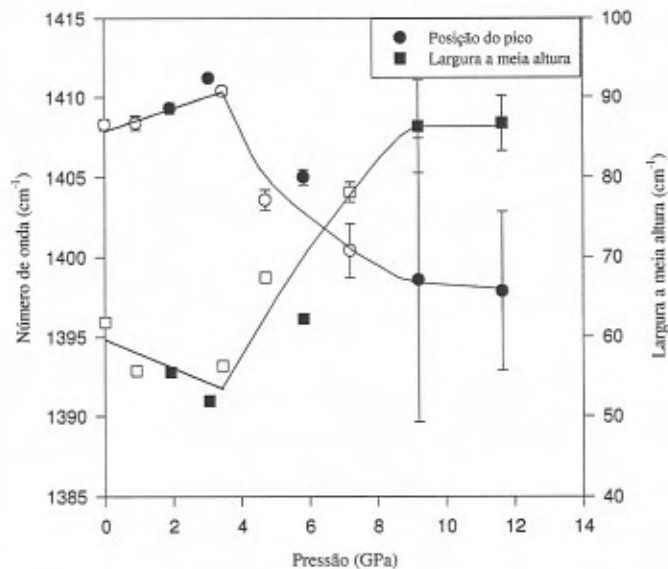


Figura 3.19: Dependência com a pressão da posição do máximo e largura a meia altura do pico ν_4 , do íon NH_4^+ , do pirocloro NH_4NbWO_6 . Amostra dispersa em KBr , na DAC. Os símbolos claros e escuros referem-se a duas séries de medidas distintas. As linhas contínuas são guias para os olhos.

A pequena assimetria que surge à direita dos picos do modo ν_4 , entre 1.9 GPa e 5.8 GPa (portanto, na região de estabilidade da fase II do pirocloro de amônio) pode ter sua origem na alteração da posição atômica do oxigênio, no *framework* B_2O_6 e, conseqüentemente, na mudança da distância $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Sob ação da pressão, os poliedros de oxigênio se reorientam (de modo a diminuir o volume da cela unitária), mantendo o vínculo representado pela conexão de seus vértices. Neste processo, alguns átomos de oxigênio se aproximam do íon amônio, enquanto outros se afastam. A alteração do número de onda dos modos de vibração do íon NH_4^+ , devido à formação de pontes de hidrogênio com o oxigênio do *framework*, depende fundamentalmente da distância N-O. Assim, o efeito visível do incremento da pressão sobre o espectro de absorção no infravermelho do pirocloro de amônio é, primeiro, uma ligeira alteração no perfil do pico ν_4 e, principalmente, o aumento significativo da sua largura, decorrente da menor simetria da fase II (F23), que possivelmente exibe uma maior dispersão nas distâncias N-O.

Outro fator a ser considerado na explicação da assimetria do pico ν_4 em altas pressões reside no fato de que o modo ν_4 é triplamente degenerado. Esta degenerescência é levantada quando da formação de uma ponte de hidrogênio, de tal forma que o número de onda dos

modos que envolvem o átomo de hidrogênio que faz ponte com o oxigênio pode ser alterado, resultando assim no perfil assimétrico exibido pelo pico ν_4 em altas pressões.

O pequeno aumento com a pressão do número de onda do modo ν_4 , até cerca de 4 GPa, é o resultado esperado da diminuição da distância média N-H e, conseqüentemente, do aumento da “constante de força” associada a esta interação. Com a transição para a fase II (F23), a interação N-H...O se torna mais pronunciada o que resulta na mudança de comportamento exibida acima de 4 GPa, na Fig. 3.19.

O efeito da formação de pontes de hidrogênio sobre os modos de estiramento N-H tem sido bastante estudado, ao contrário dos efeitos da mesma sobre os modos de deformação angular [200–202]. De fato, há inclusive relações empíricas entre a variação da freqüência de estiramento N-H e a distância N-O, com o oxigênio que participa da ponte de hidrogênio [202]. Infelizmente, os modos de estiramento do íon amônio, no pirocloro NH_4NbWO_6 são de difícil observação, tanto por espectroscopia Raman quanto por absorção no infravermelho (mesmo à pressão ambiente) e, portanto, não foram considerados neste estudo. Curiosamente, a inserção de água no pirocloro de amônio e a conseqüente formação de pontes N-H...O com o oxigênio da molécula de água, resulta em um aumento do número de onda do modo de deformação angular assimétrico $\nu_2(\text{E})$ do íon NH_4^+ . Por outro lado, a compressão do NH_4NbWO_6 leva a uma redução da distância média N-O, que igualmente provoca um aumento da interação N-H...O, mas é acompanhada de uma diminuição do número de onda do modo de deformação angular simétrico $\nu_4(\text{T})$. Estes resultados, obtidos em diferentes experimentos (o primeiro por espectroscopia Raman e o segundo por medidas de absorção no infravermelho), sugerem que o efeito da formação de pontes de hidrogênio com o íon NH_4^+ é distinto para seus dois modos de deformação angular.

Para verificar esse resultado, foram feitos cálculos semiempíricos do número de onda dos modos normais de vibração do íon NH_4^+ sob a influência de um átomo de oxigênio, fixado a uma distância similar àquela entre N-O no pirocloro de amônio (cerca de 3.2 Å). A configuração da molécula simulada está representada na Fig. 3.20. Estes cálculos foram feitos a nível semiempírico, utilizando o programa MNDO94 (do pacote UNICHEM [203]) e as parametrizações AM1 (*Austin Model 1*) e MNDO/H (*Modified Neglect of Differential Overlap*), esta última especialmente adequada para cálculos envolvendo pontes de hidrogênio. Como se observa na Fig. 3.21, o resultado obtido deste experimento computacional simplificado corroboram a interpretação dos resultados experimentais com o NH_4NbWO_6 . De fato, entre os efeitos da formação de uma ponte de hidrogênio com o íon NH_4^+ estão o aumento do número de onda do modo de deformação angular assimétrico $\nu_2(\text{E})$ e a diminuição do número de onda do modo de deformação angular simétrico $\nu_4(\text{T})$. Este resultado coincide com observações feitas em experimentos em altas pressões com halogenetos de amônio [204].

Os resultados das medidas de absorção no infravermelho e de espectroscopia Raman do NH_4NbWO_6 apontam, portanto, para a intensificação das pontes de hidrogênio N-H...O à

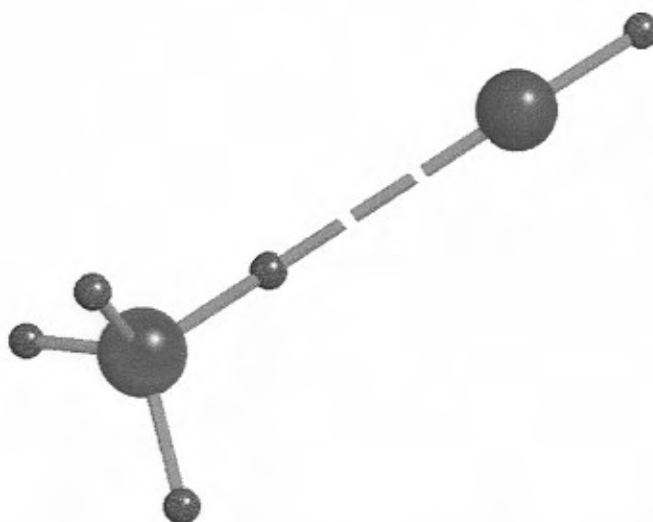


Figura 3.20: *Disposição espacial do íon NH_4^+ e do átomo de oxigênio, empregados no cálculo semiempírico do efeito da formação de pontes de hidrogênio (representada pela ligação tracejada) sobre o número de onda dos modos vibracionais do íon amônio. Os átomos de hidrogênio são representados pelas esferas menores, o nitrogênio pela esfera azul e o oxigênio pela esfera vermelha.*

medida em que aumenta a pressão sobre este composto. A dependência com a pressão da posição do máximo e da largura a meia altura do pico ν_4 , se altera com a transição para a fase II e, posteriormente, com a transição para a fase III.

Resumindo os resultados obtidos do estudo conduzido com o pirocloro de amônio, vimos que a estrutura deste composto, à pressão e temperatura ambiente, é melhor descrita de acordo com o grupo espacial de simetria $F\bar{4}3m$, ao invés do grupo $Fd\bar{3}m$, originalmente proposto na literatura. Este pirocloro exhibe ao menos duas transições de fase, à pressão ambiente: a primeira, possivelmente isosimétrica, a 217 K, e a segunda, $F\bar{4}3m \rightarrow Fd\bar{3}m$, em torno de 455 K. À temperatura ambiente, o NH_4NbWO_6 apresenta uma transição, para a fase II, possivelmente $F23$, em torno de 4 GPa, caracterizada pelo aumento da compressibilidade, e outra transição, entre 6 e 8 GPa, para uma fase parcialmente desordenada (fase III), cuja natureza será melhor descrita adiante, nesta Tese.

3.4 Pirocloros de defeito RbNbWO_6 e CsNbWO_6

3.4.1 Estrutura à pressão ambiente

De modo a evidenciar o papel desempenhado pelo cátion monovalente (A) no comportamento sob pressão dos pirocloros de defeito ANbWO_6 , foram realizadas medidas comple-

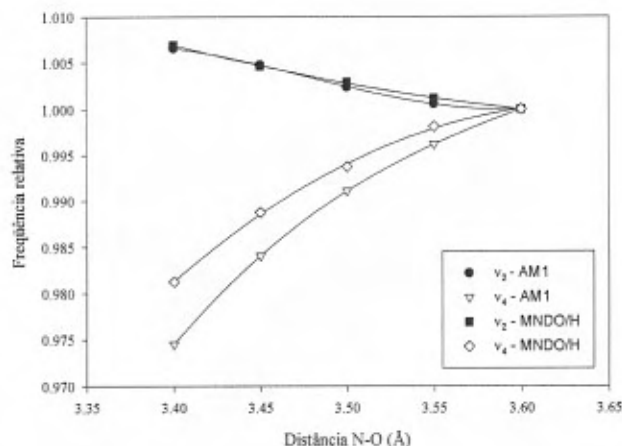


Figura 3.21: Dependência com a distância N-O da razão do número de onda dos modos ν_2 e ν_4 do íon amônio, com os respectivos valores calculados para uma separação N-O igual a 3,6Å. As linhas contínuas representam ajustes polinomiais.

mentares de difração de raios X em altas pressões com os compostos RbNbWO_6 e CsNbWO_6 . O procedimento de síntese destes compostos foi descrito brevemente no início deste capítulo e está representada por meio de um diagrama de blocos, na Fig. 3.3. Como o pirocloro de amônio, os compostos RbNbWO_6 e CsNbWO_6 também foram preparados no Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, Alemanha.

A estrutura ideal destes compostos é cúbica, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Há, no entanto, evidências de que o composto RbNbWO_6 , à temperatura ambiente, apresenta uma pequena distorção pseudo-cúbica [171, 172, 205], que provoca o desdobramento do pico 800 no espectro de difração de raios X, como já observamos em estudos anteriores [3]. Esta distorção é continuamente reduzida, com o aumento da temperatura, e a transição para a fase cúbica ocorre, aproximadamente, a 393 K [205], abaixo, portanto, da T_c da transição $\text{F}\bar{4}3\text{m} \rightarrow \text{Fd}\bar{3}\text{m}$ do pirocloro de amônio. Este comportamento estaria associado ao ordenamento do íon Rb^+ no interior das cavidades formadas pela rede de poliedros de oxigênio [205]. Distorções da simetria cúbica em pirocloros do tipo AB_2O_6 não constituem novidade na literatura. Apesar disso, poucas destas estruturas pseudo-cúbicas foram efetivamente resolvidas até o momento [171, 172, 177, 205, 206]. Entre as exceções está o composto LiSbWO_6 , cuja estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pbcn , foi determinada *ab initio* por Le Bail, Duroy e Fourquet [207].

O pirocloro CsNbWO_6 , por sua vez, não apresenta qualquer evidência de distorção da

estrutura de pirocloro ideal, $Fd\bar{3}m$.

3.4.2 Comportamento em altas pressões

A Fig. 3.22 ilustra a evolução do espectro de difração de raios X do pirocloro $RbNbWO_6$, quando submetido a altas pressões, tendo como meio transmissor uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1). Tal como com o pirocloro de amônio, aqui também há inserção de água, como evidencia a inversão de intensidade dos picos 311 e 222 (pouco acima de 20 keV) e, também, o aumento da intensidade do pico 400 (em torno de 25 keV). A inserção de água igualmente provoca a expansão da cela unitária do pirocloro de rubídio, como será visto adiante.

Os espectros a 4.0 GPa e 3.2 GPa, na Fig. 3.22, são particularmente interessantes, pois o processo de difusão das moléculas de água para dentro e para fora das cavidades do pirocloro, respectivamente, se deu durante o tempo de aquisição (aproximadamente 24 horas) destes espectros de difração. Nestes espectros pode-se perceber a coexistência das fases hidratadas e anidra do pirocloro de rubídio.

O processo de inserção de água nos pirocloros de defeito é um processo difusivo, cuja taxa depende da viscosidade do meio e da barreira de potencial representada pela superfície dos grãos e pelos gargalos hexagonais que conectam as cavidades desta estrutura cristalina. Esses fatores, por sua vez, são influenciados pelas variáveis termodinâmicas pressão e temperatura. Por exemplo, por meio de espectroscopia Raman, pôde-se constatar que um aumento súbito da pressão, acima de ~ 4 GPa não permite que haja reação de inserção em NH_4NbWO_6 . A esta pressão, os gargalos hexagonais possivelmente foram reduzidos a ponto de não mais permitir a passagem de moléculas de água em temperaturas ordinárias. O raio “livre” destes gargalos, à pressão ambiente, é de cerca de 1.4 Å para o pirocloro de amônio. Este valor é similar ao raio de Van der Waals das moléculas de H_2O (1.44 Å [208]). Se, por um lado, a assimetria da molécula de água facilita a sua inserção, por outro, a habilidade desta molécula de estabelecer pontes de hidrogênio com o oxigênio do *framework* aumenta significativamente a barreira de potencial para sua livre circulação entre as cavidades contíguas [150].

Para testar a influência do tamanho de partícula sobre o tempo necessário para que se observe a difusão de moléculas de água para o interior da estrutura de pirocloro, foram realizados experimentos com cristais de $RbNbWO_6$, crescidos em tubo selado de platina a 1340°C/24h e polidos até uma espessura final inferior a 60 μm . Um destes cristais (Fig. 3.23) foi submetido a distintos valores de pressão, usando como meio transmissor de pressão uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1). A cada aumento da pressão, uma imagem ampliada do conteúdo da gaxeta, tal como a da Fig. 3.23, foi digitalizada. A partir desta, a área da seção longitudinal do cristal de $RbNbWO_6$ foi determinada com o auxílio de um programa de análise de imagens. Como o cristal está sujeito à compressão isotrópica e a simetria deste composto é pseudo-cúbica, é razoável supor que a variação do volume do cristal seja propor-

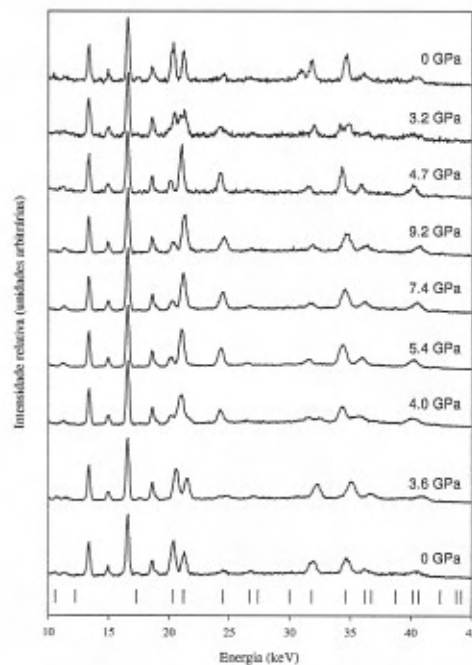


Figura 3.22: De baixo para cima, seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro $RbNbWO_6$. Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). Ângulo de difração, $2\theta=11.2^\circ$ ($E_d=63.49 \text{ keV \AA}$). Os pequenos traços verticais na parte inferior da figura representam as posições esperadas dos picos de difração à pressão ambiente. Os picos a 16.57 keV, 18.61 keV e 13.36 keV, 14.95 keV correspondem aos picos de fluorescência $K\alpha$ e $K\beta$ do Nb e Rb, respectivamente. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico Nb $K\alpha$. O pequeno pico, em torno de 31 keV, no espectro no topo da figura, corresponde a um pico de difração da gazeta.

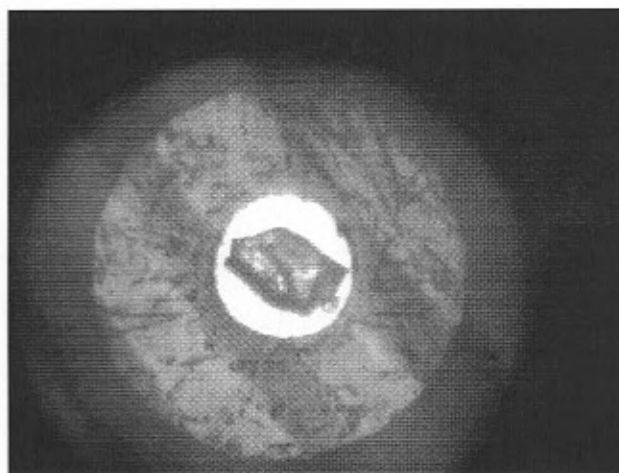


Figura 3.23: Cristal de RbNbWO_6 submetido a uma pressão de 4.6 GPa, no interior do orifício da gazeta de Waspaloy, na DAC. O diâmetro do orifício é da ordem de 250 μm . Junto ao cristal, abaixo, à direita, está o calibrante de pressão (rubi).

cional à variação da área total da sua seção longitudinal. A análise das imagens adquiridas em distintas pressões revelou que não houve aumento de volume do cristal, tal como seria de se esperar caso houvesse reação de inserção, mesmo após várias horas de carregamento na DAC. Houve, isso sim, uma redução de volume um pouco superior à esperada, de acordo com a compressibilidade do RbNbWO_6 (veja próxima seção), em virtude da presença de defeitos internos do cristal.

Experimentos similares a este, conduzidos com uma sonda local sensível aos efeitos da reação de inserção (como a microsonda Raman), poderiam levar à determinação quantitativa da constante de difusão da água nos canais do pirocloro, bem como sua variação com a pressão.

A Fig. 3.24 apresenta a dependência com a pressão do espectro de difração de raios X do pirocloro de rubídio quando o meio transmissor é óleo de silicone. Ao contrário da série mostrada na Fig. 3.22, quando ocorreu inserção de água, agora observa-se a transição para a fase de alta pressão (fase III), acima de 6 GPa, tal como observado com NH_4NbWO_6 . A inserção de água nas cavidades do pirocloro, portanto, estabiliza a estrutura e impede (ao menos até o limite de pressão de 9.2 GPa) a transição para a fase III. A razão disto possivelmente reside na habilidade das moléculas de água de formar pontes de hidrogênio com os oxigênios do *framework*, aumentando assim a barreira de ativação que deve ser vencida para que haja o rearranjo dos octaedros de primeira coordenação, que conduz à transição para a fase III.

Nesta série de medidas observou-se algo novo, concomitantemente com a transição para a fase III. Trata-se do desdobramento dos picos 440 e 511, acima de ~ 5 GPa, tal como ilustram

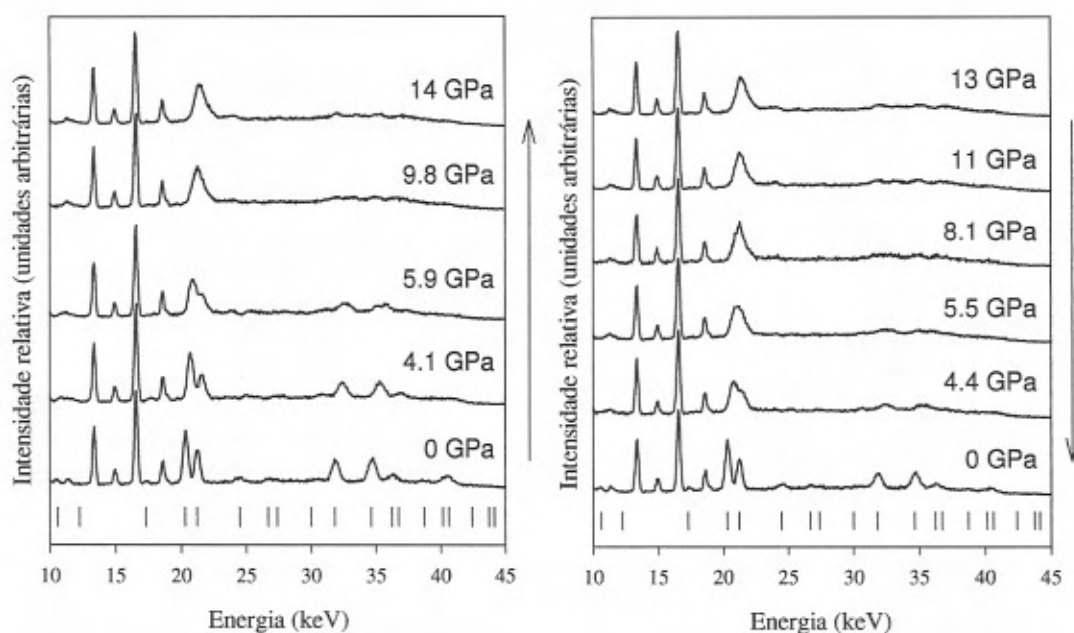


Figura 3.24: Seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro $RbNbWO_6$. Meio transmissor de pressão: óleo de silicone. Ângulo de difração, $2\theta=11.19^\circ$ ($E_d=63.60 \text{ keV}\text{\AA}$). Os pequenos traços verticais na parte inferior das figuras indicam as posições esperadas dos picos de difração à pressão ambiente. Os picos a 16.57 keV, 18.61 keV e 13.36 keV, 14.95 keV correspondem aos picos de fluorescência $K\alpha$ e $K\beta$ do Nb e Rb, respectivamente. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico Nb $K\alpha$. As setas ao lado indicam a seqüência temporal de aquisição dos espectros.

as Figs. 3.25 e 3.26. Das possíveis distorções da estrutura original que levariam a um tal desdobramento dos picos de difração [209], a mais simples, condizente com os resultados experimentais, é uma distorção romboédrica da rede pseudo-cúbica de face centrada do RbNbWO_6 . A mesma distorção romboédrica é observada, à pressão ambiente, em pirocloros de defeito com cátions monovalentes de menor raio iônico, como o tungstato de sódio com estrutura de pirocloro [210]. Nestes casos, o *framework* pode se contrair, como efeito da menor “pressão química” exercida de dentro para fora pelo cátion A, de maneira semelhante ao que ocorre quando compostos isoestruturais, com cátions de maior raio iônico (como é o caso do Rb^+), são submetidos a altas pressões.

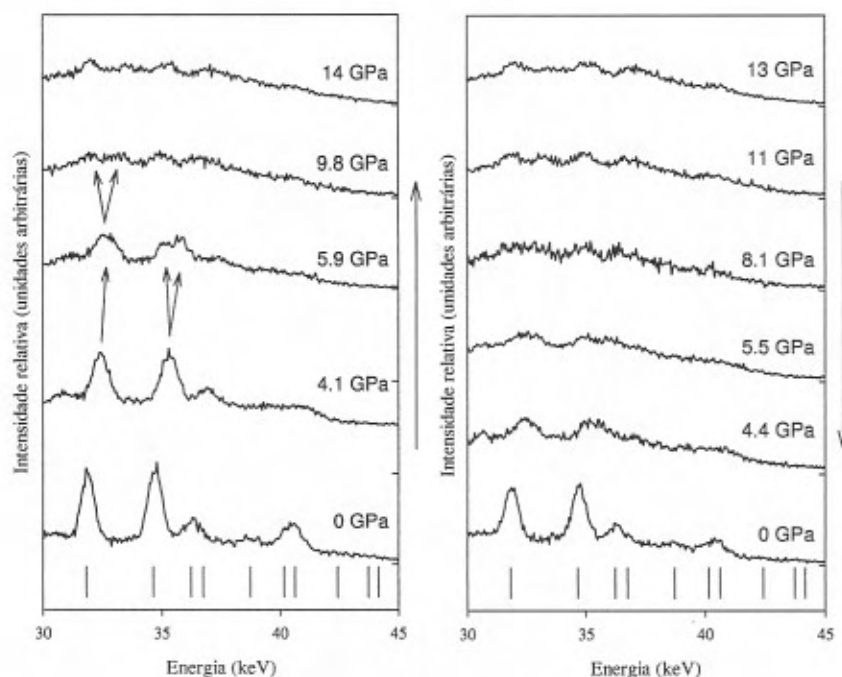


Figura 3.25: Detalhe da seqüência ilustrada na Fig. 3.24, mostrando o desdobramento dos picos 511 e 440 em altas pressões.

A Fig. 3.27 mostra a simulação do efeito de uma distorção romboédrica sobre o espectro de difração do pirocloro RbNbWO_6 ⁶. As principais características da fase III - formação de um pico largo entre os picos 311 e 222 da fase original, alargamento do pico 511 e

⁶As intensidades relativas dos picos de difração dependem, naturalmente, das posições atômicas no interior da cela unitária, que poderão se alterar em função da distorção romboédrica.

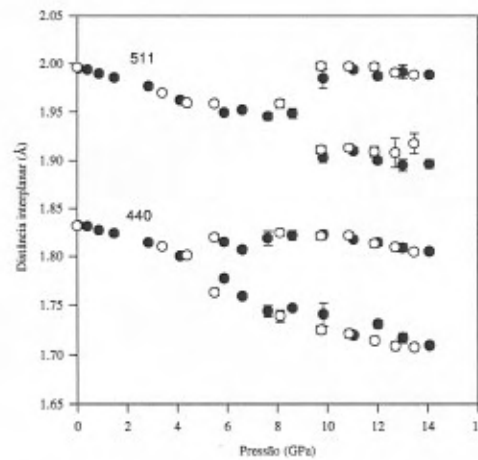


Figura 3.26: Dependência com a pressão da posição dos picos 511 e 440 do pirocloro $RbNbWO_6$, antes e após o desdobramento resultante da distorção romboédrica em alta pressão. Símbolos escuros (claros) representam a seqüência crescente (decrescente) de pressão.

desdobramento do pico 440 - são bem reproduzidas no espectro simulado da Fig. 3.27.

Na Fig. 3.26, o aparente desdobramento do pico 511 a uma pressão distinta, superior à do pico 440, não representa uma nova transição de fase. Na verdade, o pico 511 alarga-se simultaneamente com o desdobramento do pico 440 (observe, por exemplo, na Fig. 3.25, o espectro adquirido a 5.9 GPa). No entanto, devido à baixa resolução experimental, o desdobramento do pico 511 fica evidente apenas a pressões mais elevadas. Mesmo na simulação apresentada na Fig. 3.27, o desdobramento do pico 440 é mais evidente que o do pico 511. A análise do desdobramento dos picos 511 e 440, nos espectros de difração de raios X por dispersão em energia, é dificultada pela diminuição da intensidade destes picos em altas pressões. Como consequência disto, é difícil definir a histerese deste desdobramento, pois quando este é pequeno, tudo o que se percebe no espectro é um pico de difração de pequena intensidade, cuja largura a meia altura é maior que a dos outros picos.

Dada a similaridade estrutural entre os pirocloros de rubídio e amônio, também revelada pela semelhança de comportamento em altas pressões, somos levados a crer que a fase III, acima de 6 GPa, em ambos os compostos, constitui uma distorção romboédrica da fase cúbica (ou pseudo-cúbica, no caso do $RbNbWO_6$) observada à pressão ambiente. A não-observação do desdobramento dos picos 440 e 511 em altas pressões, no caso do pirocloro NH_4NbWO_6 , pode ser explicada devido à menor intensidade destes picos nos espectros do pirocloro de amônio, em função do menor fator de espalhamento atômico do íon NH_4^+ , quando comparado com o íon rubídio. Há, no entanto, ao menos outra possível explicação: a formação de pontes

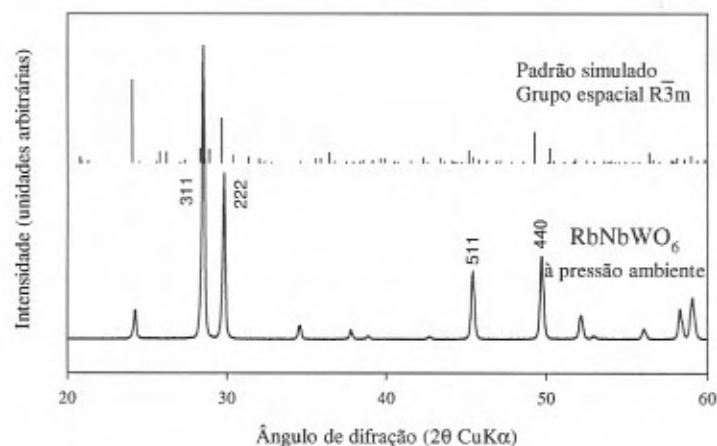


Figura 3.27: Efeito de uma distorção romboédrica sobre o espectro de difração do pirocloro $RbNbWO_6$. Observe, em particular, o aparecimento de um novo pico de difração, entre os picos 311 e 222, e o desdobramento dos picos 511 e 440. A distorção foi simulada de tal forma que o parâmetro de rede é mantido inalterado, enquanto que o ângulo entre os vetores da base é acrescido de 1° .

de hidrogênio entre os fons amônio e os oxigênios do *framework* pode impedir que a distorção romboédrica seja tão pronunciada como no caso do pirocloro de rubídio, resultando daí um menor desdobramento dos picos 440 e 511, dificultando sua observação nos espectros de difração por dispersão em energia.

A histerese apresentada pela transição para a fase III sugere que a distorção romboédrica da rede de Bravais é acompanhada de alterações estruturais mais significativas, incluindo eventualmente uma alteração do número de coordenação dos cátions W/Nb.

Há evidências de que a fase III talvez possa ser retida à pressão ambiente, desde que a amostra seja submetida a um tratamento térmico adequado em altas pressões. Considere, por exemplo, o pirocloro Pb_2BiTaO_6 [211]. Este composto, quando processado a $800^\circ C$ e 6 GPa, transiciona para uma nova fase, que pode ser retida nas condições ambiente. A estrutura desta nova fase não foi identificada, em função de sua baixa cristalinidade, mas seu difratograma é similar ao da fase III, observada nos pirocloros de amônio e rubídio acima de 6 GPa, à temperatura ambiente. É possível que o tratamento térmico do pirocloro Pb_2BiTaO_6 tenha aliviado as tensões na fronteira dos domínios em que se nucleou a fase de alta pressão, diminuindo assim a energia livre do sistema e garantindo as condições para que a fase de alta pressão ficasse retida metaestavelmente. Se esta hipótese estiver correta, talvez seja

possível reter metaestavelmente a fase III dos pirocloros de rubídio e amônio, mediante o processamento simultâneo em altas pressões e temperaturas. Isto deverá ser tema de estudos posteriores.

A variação do volume relativo do pirocloro RbNbWO_6 com a pressão, obtida dos experimentos de difração de raios X, encontra-se representada na Fig. 3.28. Nela percebe-se que a inserção de água ocorre entre 3 e 4 GPa, com aumento de volume da rede hospedeira, até um máximo cerca de 4% superior ao volume original, à pressão ambiente. Nesta figura, observa-se também o aumento da compressibilidade acima de 3.4 GPa, quando se utiliza óleo de silicone como meio transmissor, em decorrência da transição de fase de segunda ordem, já observada com o pirocloro NH_4NbWO_6 .

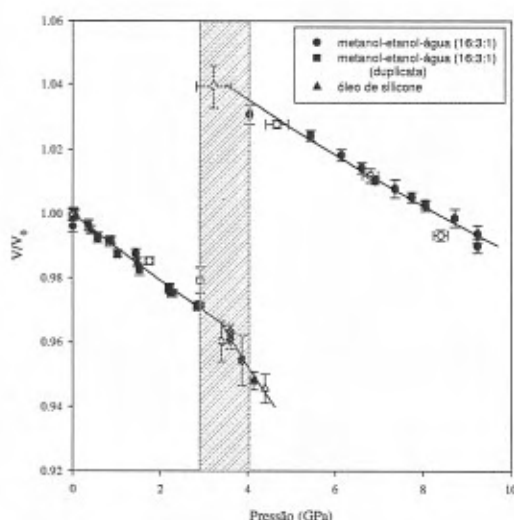


Figura 3.28: *Variação com a pressão do volume relativo do pirocloro de defeito RbNbWO_6 e sua dependência com o meio transmissor de pressão. As linhas representam o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais. A faixa hachurada delimita a região na qual se dá a inserção de água sob pressão. Símbolos escuros e claros representam as seqüências crescente e decrescente de pressão, respectivamente.*

Dando prosseguimento a este estudo comparativo, o pirocloro CsNbWO_6 , por sua vez, foi objeto de uma única série de medidas de difração de raios X em altas pressões. Nesta série foi utilizado como meio transmissor de pressão uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1). Alguns espectros representativos desta série de medidas podem ser vistos na Fig. 3.29.

Tal como ocorre com os pirocloros de amônio e de rubídio, os espectros de difração de raios X do CsNbWO_6 , desta feita acima de 8 GPa, exibem distintamente um pico largo

se formando entre os picos 222 e 311 da fase cúbica $Fd\bar{3}m$. Concomitantemente, há um alargamento do pico 511, mas o desdobramento do pico 440 não é tão evidente como no caso do pirocloro de rubídio, talvez por causa da sobreposição com o pico $Cs K\beta_1$, que dificulta a análise. A posição deste pico de fluorescência coincide, dentro da resolução instrumental, com a do pico 440 do $CsNbWO_6$, em baixas pressões. À medida em que a pressão aumenta, o pico 440 se desloca para a direita na escala de energia, em função da diminuição da distância interplanar, revelando a presença do pico $Cs K\beta_1$. No caso de haver desdobramento do pico 440, o pico resultante, de pequena intensidade, à esquerda, poderia ficar oculto pelo pico de fluorescência do cézio. De fato, a intensidade do pico $Cs K\beta_1$ (relativa à intensidade integrada do pico $Nb K\alpha$) é ligeiramente maior em 9.4 GPa do que a 11 GPa, quando o pico 440 praticamente desaparece. Há também a possibilidade de que a distorção romboédrica seja menos pronunciada no pirocloro $CsNbWO_6$, em virtude do maior raio iônico do Cs^+ , que dificultaria um rearranjo mais acentuado dos poliedros de oxigênio. Isto condiz com a observação de que o pico 511 se alarga e diminui de intensidade acima de 8 GPa, mas não exibe qualquer evidência de desdobramento, nos espectros do $CsNbWO_6$.

As outras características destes espectros em pressões acima de 8 GPa (incluindo a diminuição da intensidade relativa dos picos de difração de maior energia), coincidem com as observações feitas nos espectros da fase III dos pirocloros NH_4NbWO_6 e $RbNbWO_6$, o que nos leva a supor de que se trata da mesma fase de alta pressão, nos três compostos homólogos. A histerese da transição para a fase III no pirocloro de cézio é particularmente grande: a transição reversa se dá apenas abaixo de ~ 1 GPa, como se observa na Fig. 3.29.

A variação com a pressão do volume relativo do $CsNbWO_6$ encontra-se ilustrada na Fig. 3.30. Tal como os pirocloros de amônio e rubídio, o pirocloro de cézio exibe a transição de segunda ordem para uma fase mais compressível, em torno de 6.8 GPa. Esta se mantém até uma pressão de cerca de 8 GPa, quando se dá a transição para a fase III. Neste intervalo de pressão, o ajuste de uma equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais fornece um módulo volumétrico $B_0=51\pm 4$ GPa, mantendo B'_0 fixo e igual a 4. O módulo volumétrico da fase I ($Fd\bar{3}m$) é igual a 100 ± 2 GPa.

Curiosamente, não há indicação da reação de inserção de água no pirocloro de cézio, em altas pressões. Isto se deve, muito provavelmente, ao menor volume disponível no interior das cavidades do pirocloro, neste caso ocupadas pelo cátion Cs^+ . O raio iônico deste cátion é cerca de 11% maior que o dos íons NH_4^+ e Rb^+ (veja, adiante, a Tabela 3.3). O pequeno aumento de volume, no ponto em cerca de 2.5 GPa, na Fig. 3.30, não é indicativo suficiente para que se possa afirmar que houve inserção de água. De fato, no espectro de difração de raios X, correspondente à este ponto, não há nenhuma variação de intensidade relativa dos picos de difração 222 e 311, tal como seria de se esperar caso houvesse a reação de inserção de água neste pirocloro.

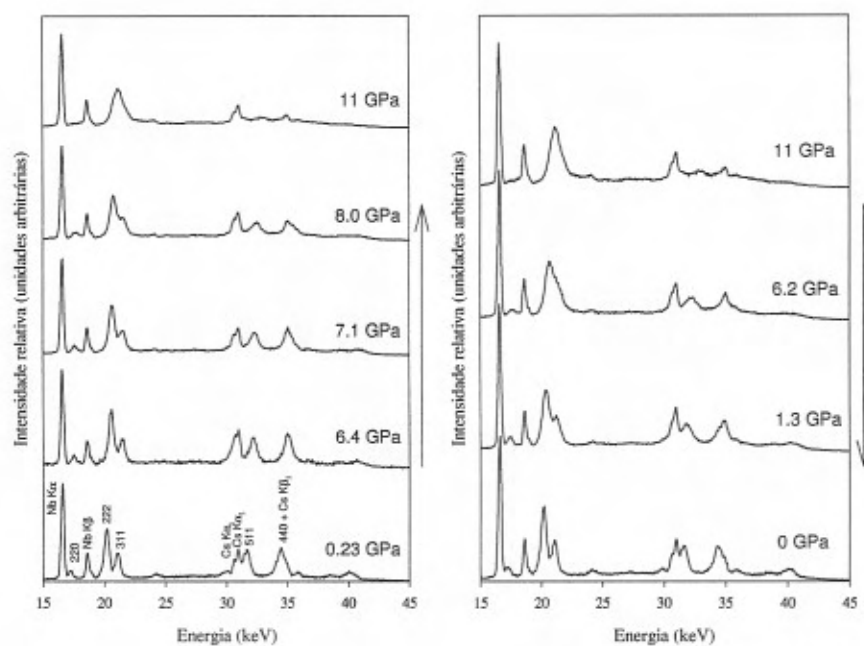


Figura 3.29: Seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro $CsNbWO_6$. Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). Ângulo de difração, $2\theta=11.27^\circ$ ($E_d=63.15 \text{ keV \AA}$). Os picos mais destacados são identificados no espectro a 0.23 GPa. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico Nb $K\alpha$. As setas laterais indicam a seqüência temporal de aquisição dos espectros de difração.

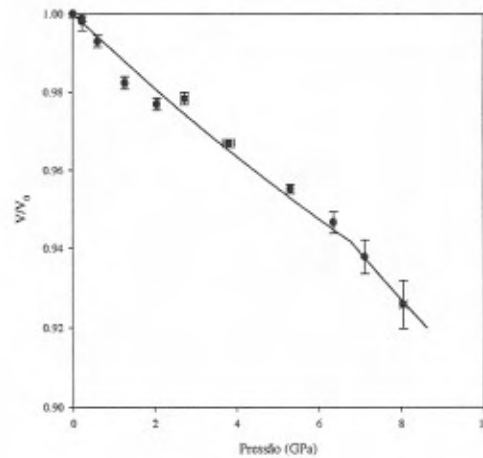


Figura 3.30: Dependência com a pressão do volume relativo do pirocloro $CsNbWO_6$. A linha contínua representa o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais.

3.5 p-WO₃: trióxido de tungstênio com estrutura de pirocloro

3.5.1 Síntese e caracterização estrutural

Dando continuidade ao nosso estudo comparativo do comportamento de compostos com estrutura de pirocloro em altas pressões, vamos agora descrever os estudos conduzidos com o caso limite de pirocloro de defeito, o trióxido de tungstênio com estrutura de pirocloro, p-WO₃.

O trióxido de tungstênio, WO₃, constitui um sistema excepcionalmente rico em polimorfos (veja, por exemplo, as Refs. [212–216]). Com a descoberta de uma rota de síntese que permitiu estabilizar o WO₃ anidro com estrutura de pirocloro, p-WO₃ [217, 218], chegou-se ao caso extremo de pirocloro de defeito, no qual as cavidades da estrutura encontram-se totalmente não-ocupadas. Foi com o intuito de observar o efeito da pressão sobre esta estrutura aberta limite que incluímos o p-WO₃ em nosso estudo dos pirocloros de defeito.

Dada a facilidade e reversibilidade com que o p-WO₃ intercala os mais variados cátions (incluindo Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ag⁺, entre outros), há interesse em sua utilização em dispositivos eletrocromáticos, tais como em painéis e monitores de computador [210, 219–221]. O p-WO₃ é metaestável nas condições ambiente e transforma-se irreversivelmente na forma termodinamicamente estável, trióxido de tungstênio monoclinico, quando aquecido acima de 400°C [210, 221, 222].

O procedimento de síntese do p-WO₃ é bastante distinto daquele empregado na preparação dos outros pirocloros de defeito estudados até aqui. A síntese deste composto foi realizada como parte deste trabalho e, portanto, será aqui descrita com algum detalhe.

As amostras de óxido de tungstênio com estrutura de pirocloro foram preparadas por via hidrotermal segundo o procedimento descrito nas Refs. [210, 221]. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. A síntese inicia-se com a preparação do tungstato de sódio com estrutura de pirocloro. Para tanto, 27.5 ml de HCl (Quimex, p.a.) 1M foram adicionados a 20 ml de uma solução 1M de Na₂WO₄·2H₂O (Merck, mínimo 99%), de modo a obter um pH em torno de 4. O pH foi determinado com papel indicador Merck. É preciso muito cuidado na determinação do pH, pois a estrutura de pirocloro se forma apenas quando o pH final desta mistura estiver entre 3.5 e 4.5⁷. A mistura foi então selada em tubo de vidro e mantida a uma temperatura de 155°C durante 3 dias, sob pressão autógena de cerca de 5 atm. Após este período formou-se um precipitado branco, fino, cujo difratograma encontra-se representado na Fig. 3.31. O padrão de difração revela uma pequena distorção romboédrica da simetria cúbica da estrutura de pirocloro, tal como observado na Ref. [210]. O parâmetro de rede, $a=10.337\text{Å}$, está em excelente acordo com o valor reportado por Guo e Whittingham para o pirocloro de composição Na_{1.1}W₂O_{6.55}·1.4H₂O ($a=10.332\text{Å}$) [221]. Uma vez que o parâmetro de rede destes compostos varia substancialmente com o conteúdo de água de hidratação, bem como com o fator de ocupação dos sítios no interior das cavidades (ocupados, neste caso, pelo sódio), a concordância observada no parâmetro de rede constitui um bom indicativo da similaridade entre o produto obtido nesta primeira etapa da síntese e o pirocloro descrito por Guo e Whittingham [221].

O conteúdo de sódio presente na amostra de tungstato de sódio com estrutura de pirocloro, foi determinado semiquantitativamente por meio da análise de fluorescência de raios X, com auxílio da microsonda eletrônica do Instituto de Geologia da UFRGS. A amostra em pó foi compactada na forma de uma pastilha com cerca de 3 mm de diâmetro, fixada com fita adesiva condutora e recoberta com um filme de carbono. As medidas foram feitas no modo de dispersão em energia (EDS), e o espectro foi excitado através de um feixe eletrônico de 25 nA acelerado por uma diferença de potencial de 20 kV. A área analisada foi de 20x20 μm² e o tempo de aquisição foi de 10 segundos. O resultado apontou um conteúdo de sódio em torno de 4.3% (com uma incerteza estimada da ordem de 10%). O resultado esperado para a fração em massa de sódio, de acordo com a fórmula estequiométrica dada acima era de 4.8%. Assim, tanto a análise semiquantitativa do conteúdo de sódio quanto o resultado de difração de raios X sugerem que o produto da primeira etapa desta síntese coincide com o pirocloro obtido por Guo e Whittingham, a saber Na_{1.1}W₂O_{6.55}·1.4H₂O.

O tungstato de sódio com estrutura de pirocloro foi submetido, a seguir, a uma seqüên-

⁷Exatamento por dificuldades na determinação precisa do pH, só tivemos pleno sucesso na segunda tentativa de síntese deste composto.

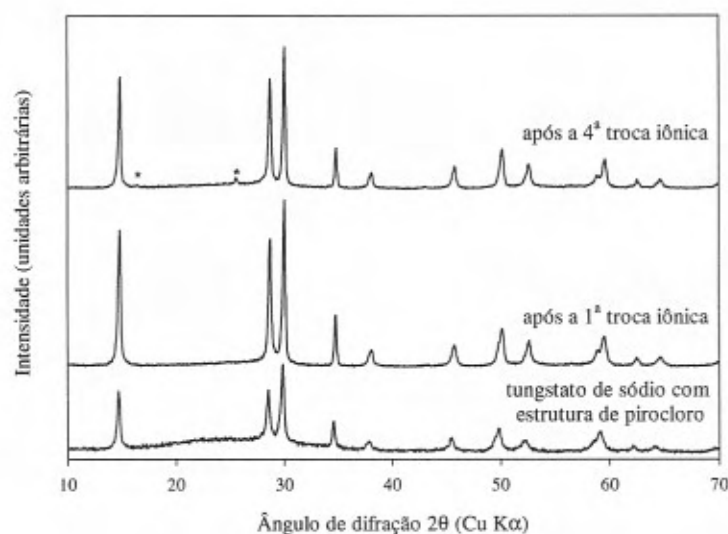
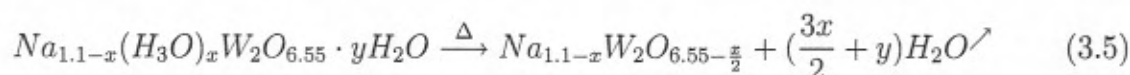


Figura 3.31: Pirocloro de sódio - seqüência de espectros de difração de raios X durante a série de trocas iônicas com ácido nítrico. Os asteriscos marcam a posição dos picos da fase contaminante de óxido de tungstênio - tungstita.

cia de lavagens em HNO_3 1N, com agitação contínua, a 80°C , por períodos sucessivos não superiores a 1 hora. Este procedimento promoveu a troca iônica $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$, tendo como produto final $\text{Na}_{1.1-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{W}_2\text{O}_{6.55} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, cujo padrão de difração pode ser visto na parte superior da Fig. 3.31. À medida em que as amostras foram submetidas à seqüência de lavagens com ácido nítrico, o conteúdo de sódio foi diminuindo, a princípio rapidamente, tal como ilustrado na Fig. 3.32. Como se pode observar, duas trocas iônicas em solução de HNO_3 1N, cada uma com duração de 1 hora, são suficientes para completar o processo.

A amostra utilizada nas medidas de difração de raios X na DAC apresentou um conteúdo original de sódio, antes da troca iônica, igual a 4.8% em massa. Após o tratamento com HNO_3 1N, o conteúdo final de sódio, tal como determinado com a microsonda eletrônica, era de 0.72%. A análise termogravimétrica (TGA) do material obtido (Fig. 3.33) indicou uma perda de massa de 7.0% no intervalo de temperatura até cerca de 1000 K. A reação de desidratação deste composto pode ser escrita como



O difratograma do produto final, após troca iônica, revelou a presença de tungstita,

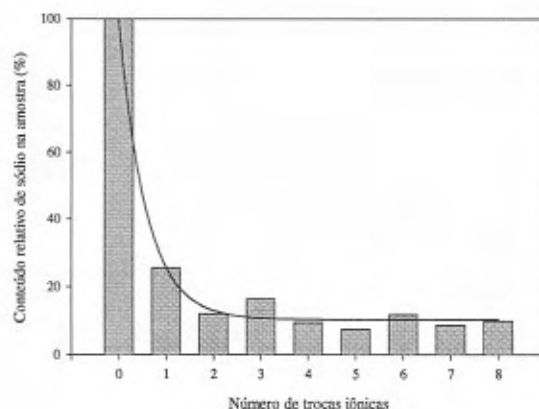


Figura 3.32: Conteúdo relativo de sódio presente no tungstato de sódio com estrutura de pirocloro, em função do número de trocas iônicas com HNO_3 1N.

$WO_3 \cdot H_2O$ (cujos picos são assinalados com asteriscos na Fig. 3.31), em uma concentração de cerca de 10% em massa. Estes resultados, tomados em conjunto, são consistentes com um produto final de estequiometria $Na_{0.16}(H_3O)_{0.94}W_2O_{6.55} \cdot \frac{1}{3}H_2O$. Este material perde água quando aquecido lentamente, até cerca de 570 K, quando se obtém o pirocloro WO_3 anidro, que recupera a água de hidratação ao ser exposto ao ar [210, 221].

Num primeiro momento, os experimentos de difração de raios X na DAC foram feitos com o pirocloro hidratado (p- WO_3 hidratado), $Na_{0.16}(H_3O)_{0.94}W_2O_{6.55} \cdot \frac{1}{3}H_2O$. O parâmetro de rede cúbico do pirocloro hidratado, $a=10.274 \text{ \AA}$, está de acordo com o valor reportado nas Refs. [210, 221] ($a=10.278 \text{ \AA}$). A sistemática de variação do parâmetro de rede dos pirocloros $M_x W_2O_{6+\frac{x}{2}} \cdot yH_2O$ com o raio do íon M sugere que o cátion H_3O^+ , com um raio igual a 1.39 \AA , encontra-se no centro (ou nas proximidades do centro) das cavidades do pirocloro [210, 221].

3.5.2 Difração de raios X em altas pressões

A amostra de p- WO_3 hidratado, assim preparada, foi carregada na DAC, com meio transmissor de pressão metanol-etanol-água (16:3:1) e um pequeno cristal de rubi como calibrante de pressão. Por tratar-se de uma fase que já contém íons H_3O^+ no interior das cavidades, escolheu-se este meio transmissor de modo a verificar se, ainda assim, ocorreria a reação de inserção de água em altas pressões.

Alguns espectros representativos da seqüência de medidas de difração de raios X em altas pressões encontram-se na Fig. 3.34. Como se observa nesta figura, não há indícios de uma transformação estrutural maior até a pressão limite de 9.9 GPa. Pode-se perceber, isso sim,

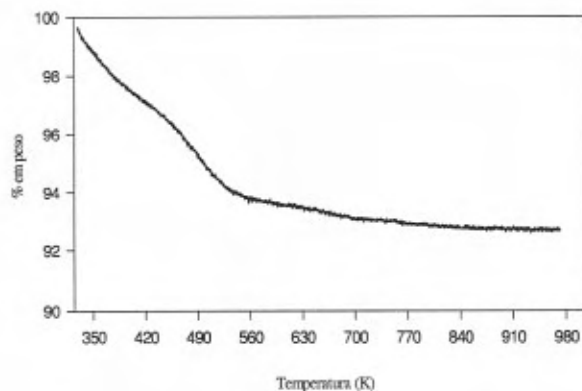


Figura 3.33: *Análise termogravimétrica do pirocloro de sódio após troca iônica com HNO_3 1N.*

um aumento da intensidade relativa dos picos 311 e 400, no espectro a 6.3 GPa, o que sugere a ocorrência de inserção de água em altas pressões, tal como observado com os pirocloros de amônio e rubídio.

A reação de inserção de água é confirmada pelo aumento de volume do pirocloro, tal como ilustra a Fig. 3.35, que mostra a variação com a pressão do volume relativo do p-WO₃ hidratado. A inserção de água sob pressão provoca, mais uma vez, o aumento de volume da rede hospedeira. Desta vez, no entanto, o aumento de volume relativo é menor que o observado com os pirocloros NH₄NbWO₆ e RbNbWO₆, o que sugere que a quantidade de água inserida também é menor.

Uma das bigornas de diamante, que apresentava trincas localizadas, cedeu a uma pressão pouco superior a 10 GPa, impedindo a observação da reversibilidade da inserção de água no p-WO₃.

Não há, conforme se observa na Fig. 3.35, indícios de uma transição para uma fase de alta pressão, mais compressível. O módulo volumétrico do p-WO₃, $B_0 = 90 \pm 1$ GPa, é similar ao da perovskita pseudo-cúbica, Na_{0.55}WO₃ [223].

O efeito da pressão sobre a estrutura do p-WO₃ anidro deverá ser objeto de estudos posteriores. Neste caso, usando, por exemplo, óleo de silicone como meio transmissor de pressão, poderemos verificar em que medida a sub-rede B₂O₆, na ausência do cátion A, transiciona para as mesmas fases II e III, já observadas nos pirocloros NH₄NbWO₆, RbNbWO₆ e CsNbWO₆.

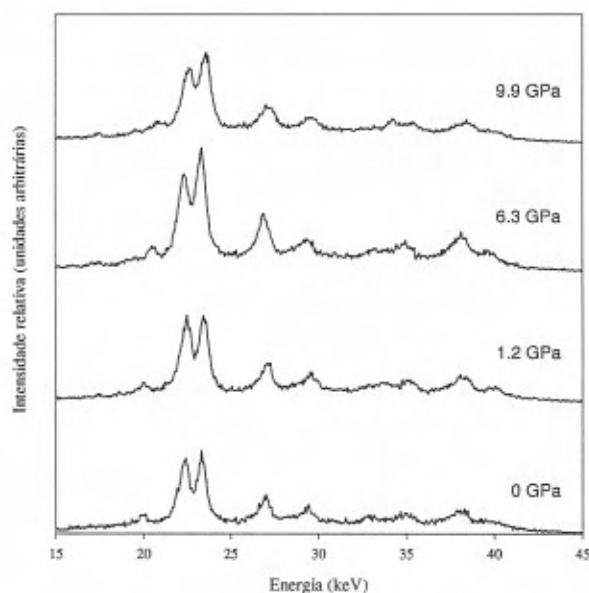


Figura 3.34: *Seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro WO_3 hidratado. Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). Ângulo de difração, $2\theta=10.28^\circ$ ($E_d=69.17 \text{ keV \AA}$). A indexação dos picos corresponde àquela dos pirocloros já descritos. O pequeno pico de difração, em torno de 20 keV, pertence à fase tungstita.*

3.6 Comportamento em altas pressões dos pirocloros $ANbWO_6$: dependência com o cátion A

A Fig. 3.36 apresenta um resumo do comportamento dos pirocloros de defeito $ANbWO_6$ ($A=Rb, NH_4, Cs$), no que se refere à variação do volume relativo com a pressão, para as fases I e II e as fases de inserção de água. Por uma questão de clareza, a figura mostra apenas as curvas que representam o resultado do ajuste da equação de Birch-Murnaghan (com $B'_0 = 4$) aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos deste ajuste encontram-se na Tabela 3.3, que apresenta o volume e o módulo volumétrico, à pressão ambiente, das diferentes fases observadas nos experimentos de difração de raios X conduzidos, neste trabalho, com os pirocloros de defeito.

Como ilustra a Fig. 3.36, a reação de inserção de água, nos pirocloros de amônio e rubídio, se dá entre 2 GPa e 4 GPa, mas não ocorre com o pirocloro de cério. No caso do pirocloro WO_3 hidratado, a inserção de água se estende até cerca de 6 GPa.

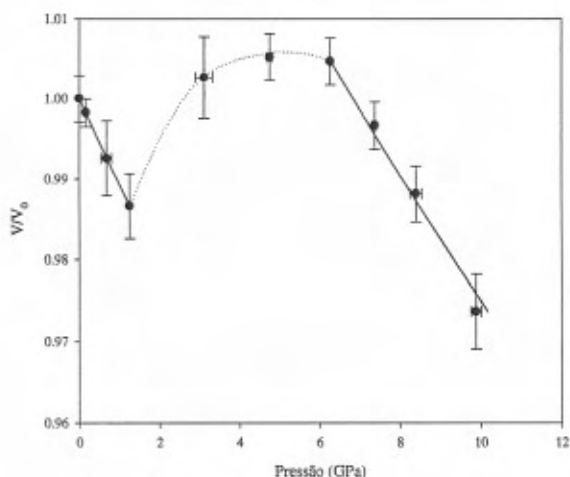


Figura 3.35: Dependência do volume relativo do $p\text{-WO}_3$ com a pressão. Meio transmissor: metanol-etanol-água (16:3:1). As linhas contínuas representam o ajuste da equação de estado de Birch-Murnaghan aos dados experimentais.

O efeito da inserção de água em altas pressões sobre o módulo volumétrico do pirocloro de amônio é distinto daquele observado com os pirocloros RbNbWO_6 e $p\text{-WO}_3$. De fato, conforme os resultados exibidos na Tabela 3.3, enquanto a inserção de água provoca uma diminuição do módulo volumétrico do NH_4NbWO_6 , a mesma reação de inserção provoca um ligeiro aumento do módulo volumétrico dos pirocloros de rubídio e $p\text{-WO}_3$. Ao que parece, a expansão da rede, resultante do processo de inserção da água no pirocloro NH_4NbWO_6 , provoca a ruptura das pontes de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}$, entre os íons amônio e os átomos de oxigênio do *framework*, levando à diminuição do módulo volumétrico das fases inseridas com água, relativamente à fase anidra. À medida em que o conteúdo de água inserida se torna maior, o módulo volumétrico da fase inserida do NH_4NbWO_6 volta a aumentar, mas não a ponto de compensar o efeito da expansão da rede hospedeira.

De acordo com os resultados quotados na Tabela 3.3 e exibidos na Fig. 3.37, o volume molar da fase II do NH_4NbWO_6 é inferior ao do pirocloro de rubídio, numa proporção maior que aquela observada à pressão ambiente. Isto pode ser interpretado no sentido de que o íon NH_4^+ é mais “compressível” que o íon Rb^+ . A maior compactação e o aumento da intensidade das interações $\text{N-H}\cdots\text{O}$ com a pressão, colaboram para tornar o módulo volumétrico da fase II do pirocloro de amônio significativamente superior ao do pirocloro de rubídio.

A transição II→III, nos pirocloros de defeito, é influenciada pela reação de inserção de água em altas pressões e pelo estado de tensão deviatória a que a amostra está submetida.

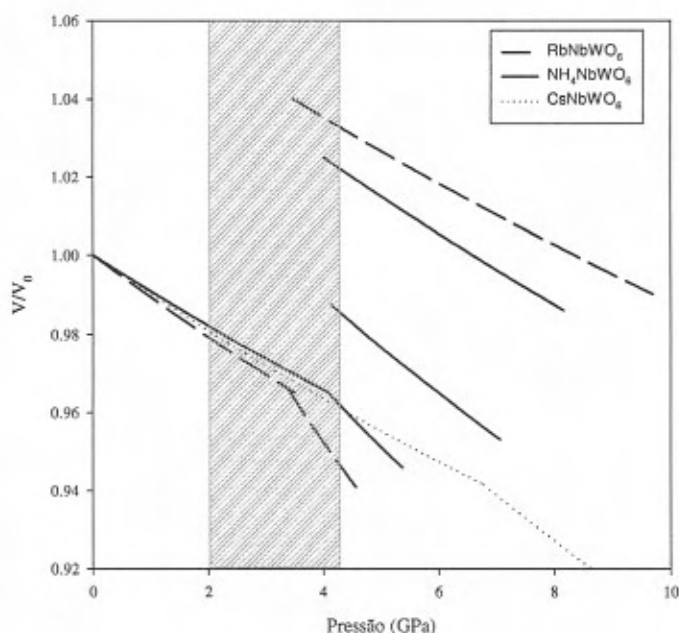


Figura 3.36: *Varição com a pressão do volume relativo dos pirocloros de defeito AB_2O_6 ($A=Cs, Rb, NH_4$; $B=Nb, W$). A região hachurada representa o intervalo típico de pressão na qual se dá a reação de inserção de água (menos para o pirocloro $CsNbWO_6$, que não exibe este efeito).*

A inserção de água nos pirocloros de amônio e rubídio estabiliza a estrutura e desloca a transição II→III para pressões mais elevadas. No caso do $RbNbWO_6$, na fase inserida com água, a transição para a fase III não ocorreu até a pressão limite atingida, que foi de 9.2 GPa. Já no caso do NH_4NbWO_6 hidratado, até a pressão limite de 8.3 GPa não houve qualquer indício da transição para a fase III. O mesmo pode-se dizer do $p-WO_3$ hidratado, cuja transição para a fase III não foi observada até a pressão máxima a que ele foi submetido, de cerca de 10 GPa. Nas fases anidras, a transição II→III se dá em torno de 6 GPa para $RbNbWO_6$ e NH_4NbWO_6 . Em uma série de medidas com este último composto, usando NaCl como meio transmissor, a transição para a fase III ocorreu acima de 7 GPa, o que aponta para a influência da hidrostaticidade do meio sobre a pressão em que ocorre esta transição. A transição para a fase III, no pirocloro $CsNbWO_6$, se dá acima de 8 GPa e, na seqüência de diminuição da pressão, esta fase ficou retida até cerca de 1 GPa.

A pressão em que ocorre a transição para a fase mais compressível, de alta pressão (fase II), depende do cátion inserido no interior das cavidades do pirocloro, tal como se pode ver

Tabela 3.3: Raio iônico do cátion A [221], volume da cela unitária e módulo volumétrico, à pressão ambiente, das diferentes fases dos pirocloros de defeito $ANbWO_6$.

Pirocloro	Raio iônico (Å)	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$
NH_4NbWO_6 , fase I	1.50	1117	107(2)
fase II		1162(9)	46(4)
fase de inserção parcial de H_2O		1170(5)	61(2)
fase de inserção de H_2O		1196(2)	84(2)
$RbNbWO_6$, fase I	1.48	1113	91(2)
fase II		1181(7)	30(2)
fase de inserção		1196(1)	101(1)
$CsNbWO_6$	1.67	1126	100(2)
fase II		1181(10)	51(4)
$(H_3O)WO_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$	1.38	1084	90(1)
fase de inserção		1157(2)	92(3)

na Tabela 3.4. Estes dados encontram-se representados graficamente na Fig. 3.38.

Tabela 3.4: Condições de pressão (P_T) e volume (V_T) em que ocorre a transição de fase $I \rightarrow II$ nos pirocloros de defeito $ANbWO_6$ ($A=NH_4, Rb, Cs$). V_{01} corresponde ao volume da fase I, à pressão ambiente.

Pirocloro	P_T I \rightarrow II (GPa)	$V_T(\text{Å}^3)$	V_T/V_{01}
$RbNbWO_6$	3.5	1076	0.966
NH_4NbWO_6	4.1	1078	0.965
$CsNbWO_6$	6.8	1060	0.942

De um modo geral, pode-se dizer que, de acordo com nossos resultados, nos pirocloros de defeito $ANbWO_6$, a transição $I \rightarrow II$ se dá a pressões maiores, à medida em que aumenta o raio iônico do cátion A (como mostra a Fig. 3.38), o mesmo ocorrendo para a transição $II \rightarrow III$. Conclusões semelhantes a esta foram reportadas por Serghiou, Reichman e Boehler [224], em um estudo sobre os fatores geométricos que afetam o processo de amorfização em altas pressões, e também por Morón, Palacio e Clark [225], em um estudo sobre a correlação entre pressão hidrostática e pressão química. Uma das razões para este comportamento reside no fato de que quanto maior o volume ocupado pelo cátion, menor será o espaço disponível para um eventual rearranjo estrutural que, portanto, só irá ocorrer com uma força motriz (pressão) maior. Outra possível explicação estaria na capacidade dos cátions de maior raio iônico de suportar tensões induzidas pela aplicação de altas pressões, mediante uma redistribuição espacial dos elétrons de valência, sem a necessidade de alterações significativas da posição média do caroço iônico [224]. A determinação do exato mecanismo pelo qual a estrutura

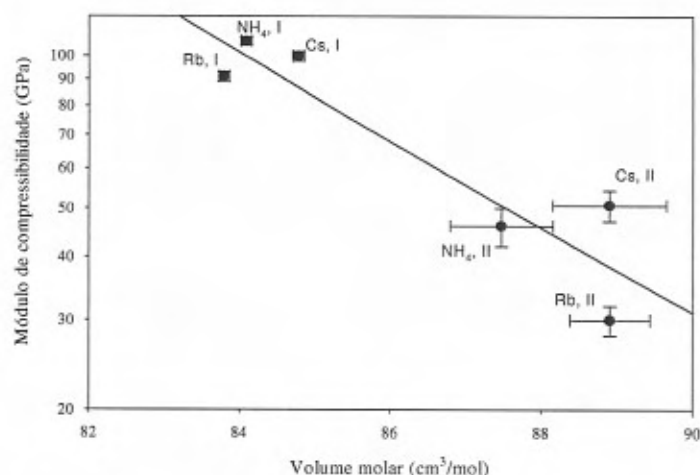


Figura 3.37: Dependência do módulo volumétrico dos pirocloros de defeito $ANbWO_6$, fases I e II, com o volume molar à pressão ambiente. A linha contínua representa o ajuste de uma função de potência, $B_0 V_0^n = \text{constante}$.

cristalina dos pirocloros de defeito se rearranja, quando submetida a altas pressões, terá de esperar até que seja possível obter espectros de difração de raios X (e/ou nêutrons) por dispersão angular, *in situ*, com os quais se possa fazer refinamento estrutural e, no caso das transições de fase, a determinação da estrutura das fases de alta pressão.

Em resumo, os pirocloros estudados neste capítulo revelaram uma considerável riqueza de fenômenos interessantes, em altas pressões, incluindo a inusitada reação de inserção de água *com aumento de volume da rede hospedeira*, transições de fase para estruturas mais compressíveis (com simetria cúbica, possivelmente F23) e, finalmente, a transição para a fase III, cujos indícios sugerem tratar-se de uma distorção romboédrica da fase cúbica. A estas observações, deve-se adicionar o estudo da estrutura e transições de fase em alta e baixa temperatura, do pirocloro de amônio. Tudo isto aponta para a grande variedade de estudos estruturais, em distintas condições de pressão, temperatura e composição química, que podem ser conduzidos com esta família de compostos e que poderão ser explorados em estudos posteriores.

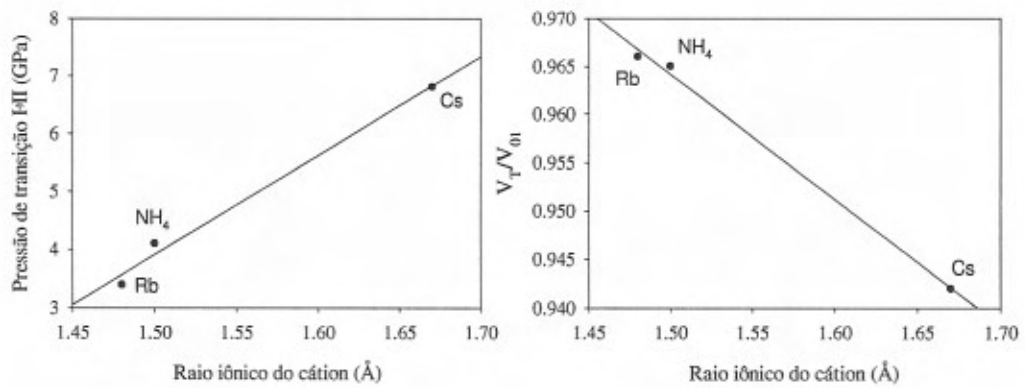


Figura 3.38: Dependência com o raio iônico do cátion A da pressão de transição $I \rightarrow II$ e volume relativo na pressão de transição para os pirocloros de defeito $ANbWO_6$ ($A = NH_4, Rb, Cs$).

Capítulo 4

O composto ZrW_2O_8 : amorfização induzida por altas pressões

4.1 Aspectos gerais

O tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , ocupa um lugar de destaque entre os compostos cujas propriedades físicas incomuns têm despertado, nos últimos anos, a atenção da comunidade científica internacional. Isto se deve ao fato de que este composto exibe expansão térmica negativa, isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura. Materiais com expansão térmica negativa em uma ou duas dimensões são bem conhecidos. No entanto, o tungstato de zircônio é um dos raros exemplos de compostos que exibem esta propriedade não-usual isotropicamente, nas três dimensões. Esta propriedade está intimamente ligada à flexibilidade intrínseca da estrutura deste composto. Neste capítulo, estudaremos a possível conexão entre a expansão térmica negativa e a amorfização em altas pressões do ZrW_2O_8 .

A amorfização de sólidos cristalinos induzida pela aplicação de altas pressões não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diferentes estruturas cristalinas, o que tem motivado numerosos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, com o intuito de estender nosso conhecimento acerca destas transições¹. Fases estruturalmente desordenadas podem ser produzidas durante a compressão, decompressão e mesmo durante testes de microdureza em variados materiais [97–99, 230–235].

Diversos mecanismos foram propostos para explicar o processo de amorfização induzida por altas pressões, incluindo a fusão, transições cineticamente frustradas para outras fases cristalinas, bem como a quebra de algum critério de estabilidade estrutural [226–235]. Alguns compostos, incluindo gelo e silício, que sob certas condições transicionam para uma fase amorfa sob pressão, também exibem expansão térmica negativa, ao menos dentro de um limitado intervalo de temperatura. Partindo desta observação, resultados obtidos de recentes simulações computacionais sugerem a possibilidade de uma origem comum para a

¹Veja, por exemplo, as Refs. [226–235].

amorfização sob pressão e expansão térmica negativa em redes tetraédricas [13].

O interesse na busca por materiais que exibem expansão térmica negativa (ETN) reside não apenas nos aspectos relativos à ciência básica, mas também devido ao interesse tecnológico que este tipo de material representa. Materiais com ETN são procurados tendo em vista sua utilização na preparação de compósitos com coeficiente de expansão térmica final essencialmente nula, dentro da mais ampla faixa de temperatura, com importantes aplicações tecnológicas [6–9]. O exemplo clássico de material com baixo coeficiente de expansão térmica é o Invar, liga de Fe-Ni (65/35) cujo nome deriva da invariância de seu volume quando aquecida. Apesar de descoberta há mais de cem anos, o mecanismo responsável pelo comportamento anômalo do Invar só recentemente parece ter sido elucidado [237].

O tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , é um composto cúbico, preparado pela primeira vez há cerca de 40 anos atrás por Graham *et al.* [238], que apresenta a notável propriedade de contrair isotropicamente quando aquecido [239]. O coeficiente de expansão térmica linear do ZrW_2O_8 , $\alpha = -8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [9], é comparável, em magnitude, ao de materiais como a alumina, Al_2O_3 ($\alpha = 4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a 20°C [240]). Apesar de se tratar de um resultado conhecido há trinta anos [236], o interesse pela ETN do tungstato de zircônio ressurgiu recentemente, quando foi demonstrado que este comportamento anômalo estende-se sobre toda a faixa de metaestabilidade deste sistema, de 0.3 K a 1050 K [10, 241, 242]. A ETN parece se manter mesmo acima desta temperatura, como atestam resultados recentes de difração de nêutrons a 1443 K^2 . Esta descoberta recebeu uma inusitada acolhida nos meios de divulgação não-especializados³ e levou à criação de uma patente americana⁴. Apesar de não ser o único exemplo deste tipo de comportamento, a magnitude do efeito, a isotropia e a extensão da ETN sobre uma faixa de temperatura sem precedentes faz do tungstato de zircônio um excelente candidato para explorar a possível conexão entre expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões.

A estrutura cristalina do ZrW_2O_8 , à pressão e temperatura ambiente (fase α , grupo espacial de simetria $P2_13$, $Z=4$ [243]), tal como representada na Fig. 4.1, pode ser descrita como um arranjo tridimensional de octaedros de ZrO_6 e tetraedros WO_4 , que compartilham os vértices. Em cada tetraedro WO_4 , um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho. Em outras palavras, um dos vértices do tetraedro WO_4 não é compartilhado, o que dá a esta estrutura um elevado grau de flexibilidade. O tungstato de zircônio é estável termodinamicamente entre 1380 K e 1530 K [10, 244]. No entanto, uma vez formado, ele apresenta uma razoável barreira de ativação do processo de decomposição, que só se inicia acima de 1050 K [10]. Este composto apresenta uma transição de fase estrutural, do tipo ordem-desordem, em 430 K, para uma fase cúbica, grupo espacial $Pa\bar{3}$ (fase β).

²DUAN, N., KAMESWARI, U., SLEIGHT, A. W. Resultados não publicados.

³The Economist, London, April 27, 1996, p. 88.

⁴Sleight, A. W. et al. United States patent #5,514,360.

Esta transição envolve o desordenamento dos átomos de oxigênio coordenados em torno do tungstênio e não afeta significativamente o coeficiente de expansão térmica negativa do ZrW_2O_8 [10,241,242]. Quando submetido à pressões entre 0.2 GPa e 0.6 GPa, à temperatura ambiente, este composto transiciona irreversivelmente para uma fase ortorrômbica, grupo espacial $P2_12_12_1$ (fase γ), que também exhibe expansão térmica negativa, só que reduzida em uma ordem de magnitude [11,245,246]. Uma nova fase (aparentemente trigonal) do ZrW_2O_8 , mais densa que as fases cúbica e ortorrômbica, foi reportada por Wilkinson *et al.* a partir de estudos de cristalização de amostras de tungstato de zircônio preparadas por sol-gel [247].

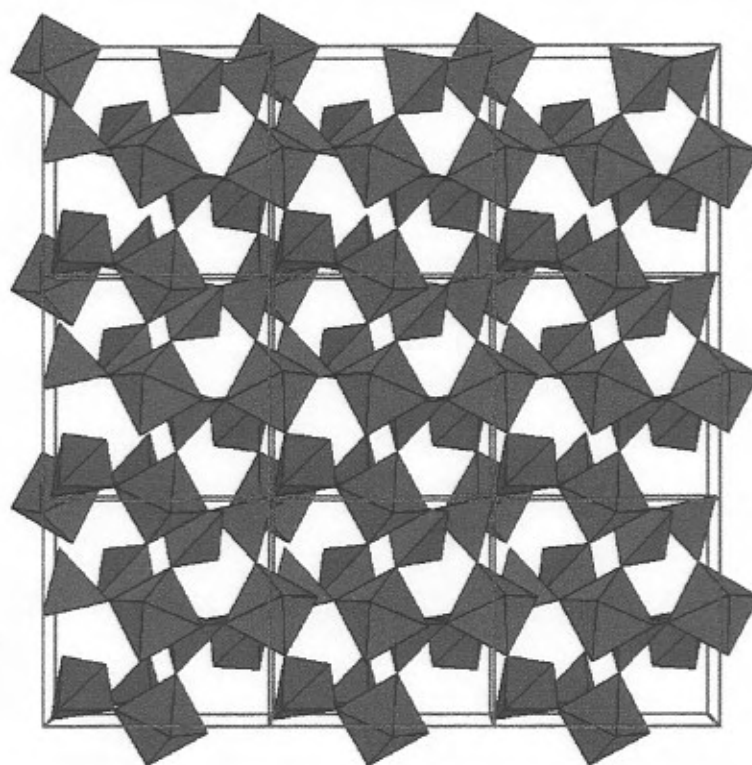


Figura 4.1: Representação da estrutura cristalina do tungstato de zircônio. Vista normal ao plano (100). Os octaedros de primeira coordenação em torno do Zr estão representados em azul. Em vermelho, os tetraedros de oxigênio em torno do cátion W.

A grande flexibilidade da estrutura do ZrW_2O_8 parece ser a chave para a compreensão de sua expansão térmica negativa [12]. De fato, dada a relação entre o número de graus de liberdade e o número de vínculos entre os constituintes do ZrW_2O_8 , pode-se mostrar que este composto admite certos modos vibracionais, que podem se propagar pela estrutura sem distorção dos poliedros de primeira coordenação de tungstênio e zircônio. Como as distâncias entre os primeiros vizinhos se mantêm inalteradas, estes modos vibracionais apresentam

baixa energia⁵.

O modelo baseado nestes modos vibracionais de baixíssima energia, conhecidos como modos de unidades rígidas (MURs - ou RUMs, na literatura inglesa), tem sido aplicado com sucesso no estudo das propriedades e transições de fase de diversas estruturas cristalinas, incluindo polimorfos da sílica, zeolitas e aluminossilicatos, entre outros [248–253]. No caso do tungstato de zircônio, o mecanismo proposto para explicar a expansão térmica negativa envolve MURs e QMURs (*quasi*-MURs, ou modos de baixa energia, que se propagam com distorções mínimas dos poliedros de primeira coordenação). Um exemplo simples de modo de unidade rígida é mostrado na Fig. 4.2.

O tungstato de zircônio apresenta uma miríade destes modo de baixa energia, com vetores de onda distribuídos sobre uma complicada superfície tridimensional no espaço recíproco [12, 254]. No entanto, estudos recentes sugerem que apenas alguns destes modos são efetivamente responsáveis pela ETN do ZrW_2O_8 , incluindo dois modos transversais acústicos e fônons ópticos libracionais com energia inferior a 8 meV [255]. De fato, o coeficiente de expansão térmica do ZrW_2O_8 é constante acima de 50 K [256], o que significa que, a esta temperatura, todos os modos que contribuem para a ETN já se encontram populados. Isto define um valor superior, de cerca de 10 meV, para a energia destes fônons. Esta observação é corroborada por resultados de espalhamento inelástico de nêutrons, que apontam para a existência de cinco modos mais relevantes para o fenômeno da ETN no tungstato de zircônio, com energias entre 1.5 meV e 8.5 meV, dois dos quais são modos acústicos [256].

Outra evidência do papel dominante dos modos de baixa energia para a ETN do ZrW_2O_8 vem das medidas de calor específico em baixas temperaturas, que apontam, em particular, para um modo óptico de baixa dispersão, centrado em ~ 5 meV, provavelmente associado, segundo os autores, ao movimento transversal dos vértices não-compartilhados dos tetraedros de tungstênio [257]. Basicamente as mesmas conclusões foram obtidas da análise da dependência com a temperatura do parâmetro de rede do tungstato de zircônio, através da análise de difração de nêutrons de alta resolução [258].

Neste capítulo da Tese, será discutido o papel desempenhado por esses modos de unidades rígidas, de baixa energia, na progressiva amorfização do tungstato de zircônio em altas pressões [14].

4.2 Síntese e caracterização das amostras

A amostra em pó de ZrW_2O_8 utilizada neste trabalho foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Graham *et al.* [238] e Chang *et al.* [244]. O tungstato de zircônio foi preparado aquecendo uma mistura estequiométrica de ZrO_2 e WO_3 em um tubo selado

⁵Na verdade, considerando apenas as interações entre primeiros vizinhos, estes modos vibracionais devem apresentar energia zero.

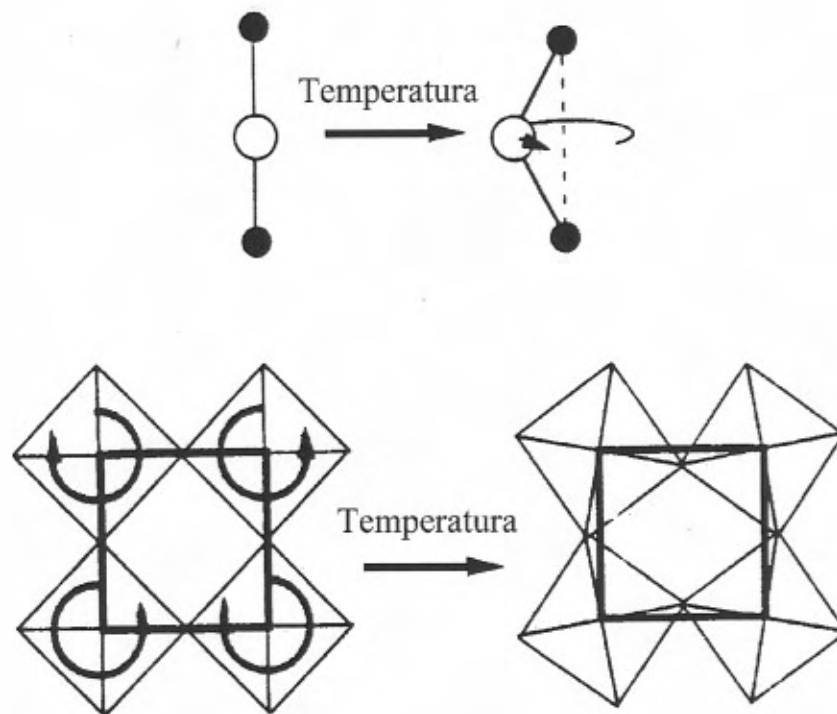


Figura 4.2: Representação esquemática de modos transversais que levam à redução de volume em compostos de estrutura aberta com um número de vínculos entre seus constituintes inferior ao número de graus de liberdade. Adaptado da Ref. [259].

de platina, com diâmetro interno de 2 mm, a 1473 K, por 48 horas. O tubo selado se faz necessário em função da alta volatilidade do trióxido de tungstênio a esta temperatura. A amostra foi resfriada rapidamente por meio de *quenching* em água, de modo a permitir que a fase cúbica do ZrW_2O_8 fosse retida metaestavelmente, nas condições ambiente. A análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra assim obtida revelou a presença de uma quantidade residual de ZrO_2 , da ordem de 1.7 % em massa (Fig. 4.3). O parâmetro de rede, $a=9.1552 \text{ \AA}$, confere razoavelmente com os valores da literatura, $a=9.154 \text{ \AA}$ [238], $a=9.159 \text{ \AA}$ [244] e $a=9.1575 \text{ \AA}$ [241, 242].

4.3 Estudos em altas pressões

A amostra de ZrW_2O_8 em pó foi submetida a altas pressões com auxílio da câmara de bigornas de diamante (DAC), e seu espectro de difração de raios X por dispersão em energia foi adquirido, em intervalos regulares de pressão, até um limite superior de cerca de 8 GPa. Os experimentos foram feitos usando a própria amostra como meio transmissor de pressão. Outras medidas, realizadas com meio transmissor de pressão metanol-etanol-água (16:3:1)

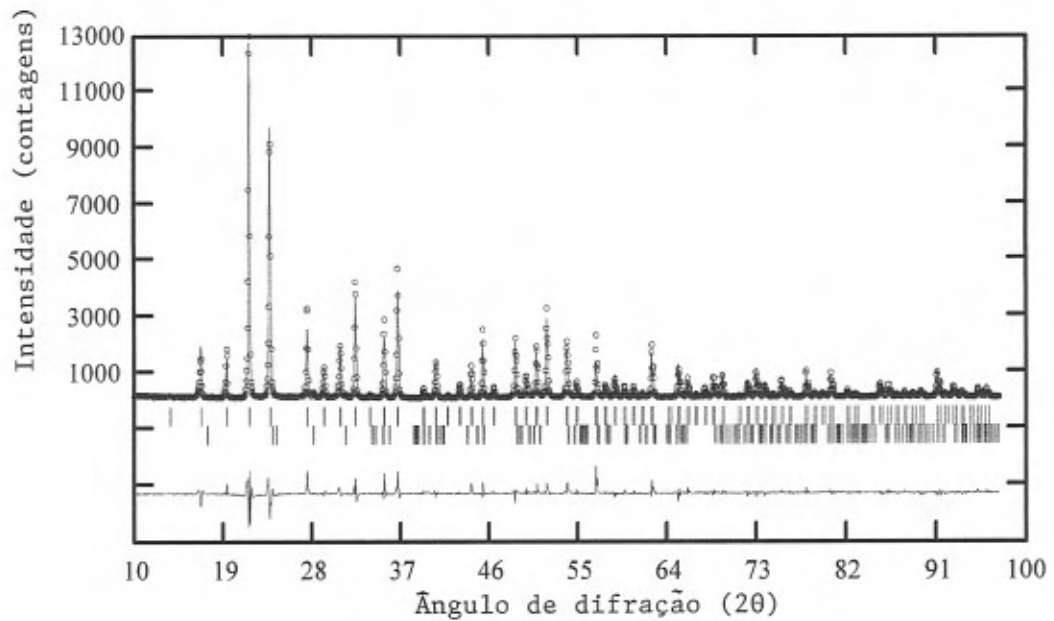


Figura 4.3: Resultado da análise de Rietveld da amostra de ZrW_2O_8 utilizada neste trabalho. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o perfil refinado de acordo com o grupo espacial de simetria $P2_13$. A linha contínua, abaixo, representa a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As pequenas marcas verticais indicam as posições esperadas dos picos das fases α - ZrW_2O_8 (acima) e da impureza ZrO_2 (abaixo).

conduziram essencialmente aos mesmos resultados. Um pequeno cristal de rubi foi usado como calibrante de pressão. A evolução com a pressão do padrão de difração da amostra de tungstato de zircônio está ilustrada na Fig. 4.4.

Exceto por uma pequena alteração da posição dos picos de difração, a transição cúbica \rightarrow ortorrômbica, acima de 0.2 GPa, não altera significativamente o padrão de difração do ZrW_2O_8 , ao menos dentro dos limites de resolução impostos pela técnica de dispersão em energia. Isto fica ilustrado pelos espectros simulados da fase cúbica e ortorrômbica, na parte inferior da Fig. 4.4.

O módulo volumétrico da fase γ ($B_0=65$ GPa) é ligeiramente inferior ao da fase cúbica, $B_0=72$ GPa [245,246], tal como seria de se esperar de uma transição na qual a nova estrutura apresenta um número maior de graus de liberdade. Este aumento de compressibilidade é essencialmente similar ao observado nos experimentos em altas pressões com os pirocloros de defeito, descrito no capítulo anterior desta Tese.

Acima de 1.8 GPa, os picos de difração do tungstato de zircônio começam a se tornar

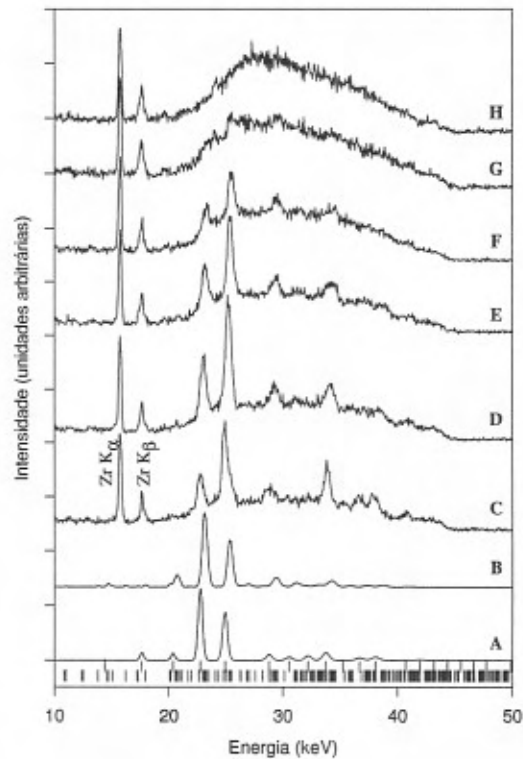


Figura 4.4: Espectros de difração de raios X por dispersão em energia do ZrW_2O_8 em altas pressões. Espectros simulados das fases cúbica (A) e ortorrômbica (B) nas condições ambiente. Espectro experimental do tungstato de zircônio a pressão ambiente (C), 0.3 GPa (D), 1.0 GPa (E), 1.8 GPa (F), 2.4 GPa (G) e 3.5 GPa (H). Todos os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico de fluorescência Zr $K\alpha$ em 15.7 KeV. As marcas verticais na parte inferior da figura representam as posições esperadas dos picos das fases α e γ do ZrW_2O_8 , à pressão ambiente.

progressivamente mais largos, até que a 3.5 GPa eles já não podem mais ser distinguidos do *background*, indicando que a amostra sofreu amorfização. Não há evidência de outra transição de fase até uma pressão de 8 GPa. A fase amorfa fica retida quando a pressão é aliviada e isto permitiu-nos estudá-la, *ex situ*, por meio de medidas de difração de raios X por dispersão angular. Isto foi de fundamental importância pois, em princípio, seria possível que a fase de alta pressão do ZrW_2O_8 não fosse amorfa, mas sim uma fase de baixa simetria, com um grande número de picos de difração de pequena intensidade. Neste caso, a baixa resolução da técnica de dispersão em energia não permitiria distinguir entre os picos individuais e o resultado obtido seria muito semelhante ao espectro de uma fase propriamente amorfa.

De modo a confirmar a natureza amorfa da fase de alta pressão do tungstato de zircônio, uma quantidade maior da amostra foi processada a 7.5 GPa, em uma câmara toroidal⁶. Para tanto, cerca de 12 mm³ da fase α - ZrW_2O_8 foi encapsulado em nitreto de boro hexagonal e montado no interior de uma gaxeta de pirofilite, de modo a permitir uma compressão *quasi*-isostática. Este conjunto foi submetido a altas pressões usando uma câmara toroidal, em uma prensa hidráulica. A pressão no interior da cápsula de nitreto de boro foi calibrada, em função da tensão uniaxial aplicada, pelo registro de duas transições de fase do bismuto, em torno de 2.5 GPa e 7.7 GPa. Estas transições se manifestam pela variação abrupta da resistividade elétrica do bismuto [74]. Após a compressão, a pastilha de ZrW_2O_8 foi cuidadosamente cominuída em um almofariz de ágata, de modo a obter uma amostra em pó adequada para a aquisição de difratogramas de raios X.

Os padrões de difração de raios X, a pressão e temperatura ambiente, da fase cúbica e da fase de alta pressão do tungstato de zircônio, foram obtidos em um difratômetro Siemens D500, com a mesma configuração já descrita no capítulo 3 desta Tese. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 10° a 100° (2θ Cu $K\alpha$), com um passo de 0.05° e tempo de aquisição de 1 segundo para a fase cúbica e 2 segundos para a fase de alta pressão. Os resultados destas medidas encontram-se representados na Fig. 4.5.

O espectro na parte superior da Fig. 4.5 confirma a natureza amorfa da fase de alta pressão do ZrW_2O_8 , e está em perfeito acordo com os espectros de difração de raios X por dispersão em energia obtidos acima de 3.5 GPa, na DAC.

A densidade da fase amorfa do tungstato de zircônio foi estimada (por pesagem e medida das dimensões físicas da amostra) em cerca de 5.4 g/cm³, ou seja, 6% superior à densidade da fase α , à pressão ambiente.

As transições de fase em altas pressões do tungstato de zircônio também foram estudadas por meio de espectroscopia Raman. Com esta técnica, a transição cúbica \rightarrow ortorrômbica, a pressões moderadas, pôde ser claramente observada, bem como a transição para a fase amorfa, como veremos a seguir.

⁶Maiores detalhes sobre esta técnica podem ser obtidos em SASSO, M. Dissertação de mestrado. PPGEM, UFRGS (em preparação).

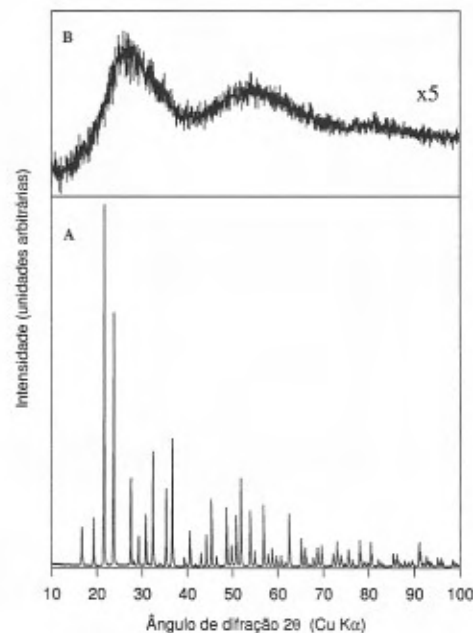


Figura 4.5: Difratogramas à pressão e temperatura ambiente do tungstato de zircônio como preparado (A) e da fase amorfa (B), obtida após processamento da amostra a 7.5 GPa em uma câmara toroidal de grande volume. As contagens em (B) foram multiplicadas por um fator de 5. Para comparação, o primeiro máximo em (B) corresponde ao intervalo de energia de 20 keV a 40 keV na Fig. 4.4, espectro (H).

A análise de grupo fator da fase cúbica (grupo espacial $P2_13$, T^4) fornece a seguinte decomposição em representações irredutíveis do grupo pontual de simetria T , no limite de comprimento de onda longo,

$$\Gamma_{P2_13} = 11A(R) + 11E(R) + 32T(R, IV) \quad (4.1)$$

onde A, E e T representam modos não-degenerados, duplamente e triplamente degenerados, respectivamente. Por sua vez, R e IV representam modos que são Raman e infravermelho ativos, respectivamente. Portanto, na fase α do tungstato de zircônio, são esperados um total de 54 modos Raman ativos e 32 modos infravermelho ativos. A análise de simetria do grupo fator, no entanto, não fornece qualquer informação quanto ao número de onda e intensidade destes modos vibracionais. No espectro Raman à pressão ambiente das fases α e γ - ZrW_2O_8 (Fig. 4.6), foram identificados um total de 13 e 22 modos Raman ativos, respectivamente, com número de onda acima de 200 cm^{-1} . As posições e intensidades relativas destes picos Raman encontram-se na Tabela 4.1. Os valores obtidos para a fase cúbica estão em excelente

acordo com os resultados reportados por Evans *et al.* [241,242]. Os valores relativos à fase ortorrômbica não haviam sido publicados anteriormente ao nosso trabalho [14].

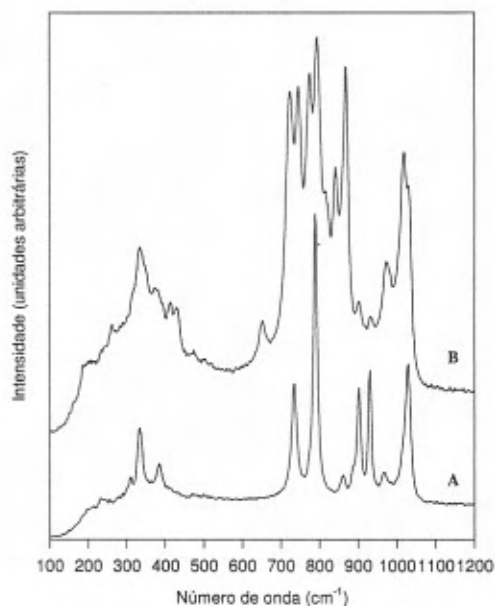


Figura 4.6: Espectro Raman em condições ambiente das fases α - ZrW_2O_8 (A) e γ - ZrW_2O_8 (B), recuperada após quenching de 1.0 GPa, na DAC. Observe, em particular, o desdobramento dos picos em torno de 750 cm^{-1} , na fase ortorrômbica.

Como se observa na Fig. 4.7, acima de 0.2 GPa, o limiar da transição $\alpha \rightarrow \gamma$ é revelado por vários desdobramento dos picos Raman, por exemplo, em 735 e 790 cm^{-1} . Este desdobramento é esperado, devido à diminuição da simetria local. De fato, na transição $\alpha \rightarrow \gamma$ a simetria do grupo pontual é reduzida de T para D_2 . Na fase α , os cátions Zr e W ocupam o sítio 4a (x,x,x), de simetria C_3 , enquanto que na fase γ estes íons ocupam o sítio 4a (x,y,z), de simetria C_1 . A decomposição em representações irredutíveis do grupo T, para o sítio 4a (x,x,x), da fase α , é dada por

$$\Gamma_{4a}(T) = A + E + 3T \quad (4.2)$$

Por sua vez, a decomposição em representações irredutíveis do grupo D_2 , para o sítio 4a, é dada por

$$\Gamma_{4a}(D_2) = 3A(R) + 3B_1(R, IV) + 3B_2(R, IV) + 3B_3(R, IV) \quad (4.3)$$

Tabela 4.1: *Número de onda e intensidade relativa^a dos modos Raman ativos das fases α and γ -ZrW₂O₈ nas condições ambiente.*

α -ZrW ₂ O ₈	Número de onda (cm ⁻¹)	
	α -ZrW ₂ O ₈	γ -ZrW ₂ O ₈
236 vw		263 w
308 vw		318 w
334 m		334 ^b m,br
384 m		376 w,br
		392 w
		413 w
		430 w
		653 w
735 m		722 m
		746 m
790 s		774 m
		795 m
		816 w
		841 m
860 w		867 m
887 w		
902 m		902 ^b w
		919 vw
930 m		931 ^b w
969 w		974 m
		982 w
1019 w		1018 m
1029 m		1033 m

^aDas siglas em inglês para s=forte, m=médio, w=fraco, v=muito, br=largo.

^bProvável contaminação da fase cúbica não transformada ou reconvertida pelo aquecimento com laser.

onde B representa um modo não-degenerado.

Na transição de fase do grupo pontual de simetria T para D₂, pode-se estabelecer uma tabela de correlação para as representações irredutíveis associadas aos sítios ocupados pelos cátions em ambas estruturas, tal como na Fig. 4.8. Na transição $\alpha \rightarrow \gamma$ há, portanto, um completo levantamento da degenerescência dos modos internos dos poliedros WO₄ e ZrO₆.

Por analogia com outros tungstatos, segundo Evans [241,242], os picos Raman do ZrW₂O₈ em torno de 750 cm⁻¹ estão associados a modos internos dos tetraedros WO₄ e, conseqüentemente, seu desdobramento seria uma decorrência da diminuição da simetria do sítio ocupado pelo tungstênio. O desdobramento dos picos Raman ativos associados aos modos internos dos octaedros ZrO₆ não é tão evidente. Ainda assim, há evidências deste desdobramento

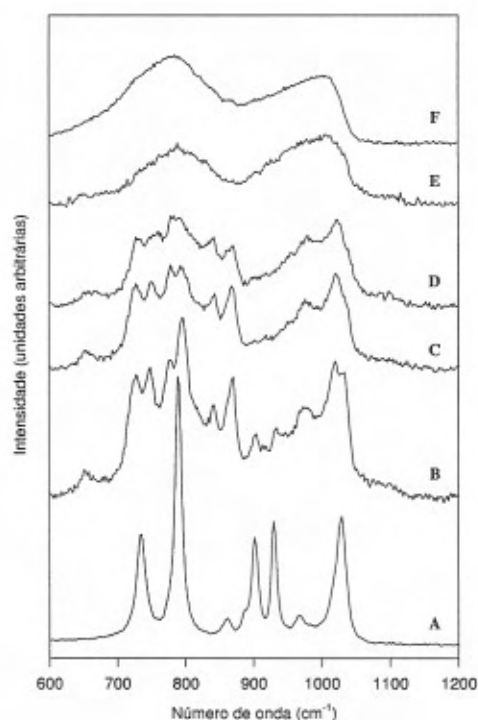


Figura 4.7: *Varição com a pressão do espectro Raman do ZrW_2O_8 . Amostra como preparada (A) e espectros adquiridos na DAC a 0.22 GPa (B), 0.75 GPa (C), 1.6 GPa (D) e 3.2 GPa (E). Espectro obtido após relaxamento da pressão (F).*

na região em torno de 350 cm^{-1} , nos espectros representados na Fig. 4.6. Até o momento, no entanto, não há um estudo sistemático que permita identificar inequivocamente a natureza dos picos observados nos espectros vibracionais do ZrW_2O_8 , o que torna difícil uma interpretação mais detalhada do efeito da pressão sobre o espectro Raman deste composto.

À medida em que a pressão aumenta, o espectro Raman do ZrW_2O_8 torna-se progressivamente difuso e, acima de 3 GPa, os picos da fase γ colapsam em dois picos extremamente largos, centrados em torno de 800 e 1000 cm^{-1} , tal como se pode ver na Fig. 4.7. Portanto, as medidas de espectroscopia Raman em altas pressões confirmam os resultados obtidos por difração de raios X e demonstram inequivocamente que o composto ZrW_2O_8 sofre amorfização em altas pressões. O espectro no topo da Fig. 4.7 também confirma que a fase amorfa é retida metaestavelmente quando a pressão é relaxada.

De modo a estudar o processo de recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio, a amostra processada na DAC foi submetida a sucessivos tratamentos térmicos, a pressão ambiente, por períodos de 1h, numa seqüência crescente de temperatura. Alguns espectros

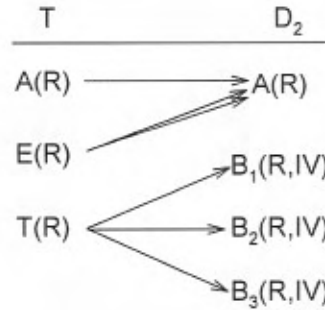


Figura 4.8: Tabela de correlação dos grupos pontuais de simetria T e D_2 [195].

Raman da amostra assim processada encontram-se representados na Fig. 4.9. A amostra permanece amorfa mesmo quando aquecida até 873 K. O aumento da temperatura de processamento até 923 K promove a recristalização da fase cúbica original. Dada a temperatura elevada de recristalização, somos levados a crer que a barreira cinética deste processo deva ser quase tão elevada quanto a energia de ativação do processo de decomposição térmica do tungstato de zircônio. Realmente, quando aquecida a 973 K (apenas 50 K acima da temperatura na qual se inicia o processo de recristalização), a amostra recristaliza e, simultaneamente, decompõe-se em ZrO_2 e WO_3 , tal como revelado pelos picos Raman do trióxido de tungstênio no espectro no topo da Fig. 4.9.

Em resumo, os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman demonstram que o tungstato de zircônio amorfiza progressivamente em altas pressões, num processo que se inicia em torno de 1.5 GPa e estende-se até cerca de 3 GPa. É digno de nota que a pressão isostática na qual se dá a amorfização do ZrW_2O_8 é, segundo a literatura, de longe a menor jamais observada [58]. Surpreendentemente, em nossos estudos observamos que, quando submetida a tensões cizalhantes, amostras de ZrW_2O_8 amorfizam em pressões ainda menores. Prova disto é que o simples processo de cominuição da amostra de tungstato de zircônio, em almofariz de ágata, promove a transição cristalino→amorfo [14].

É interessante ressaltar que, de acordo com a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (4.4)$$

a entropia de um composto com expansão térmica negativa deve aumentar com a pressão [245, 246]. Em outras palavras, espera-se que a aplicação de altas pressões leve à formação

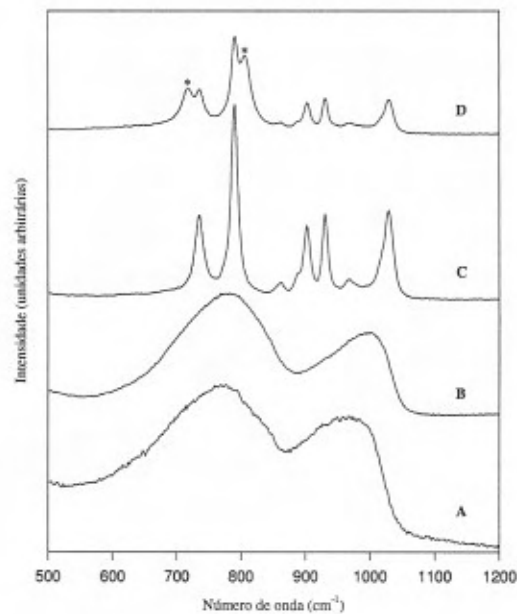


Figura 4.9: Efeito do tratamento térmico por 1 hora, ao ar, sobre o espectro Raman das amostras de ZrW_2O_8 processadas em alta pressão. Amostra como processada (A), aquecida a 873 K (B), 923 K (C) e a 973 K (D). Os asteriscos marcam os picos da fase monoclinica do trióxido de tungstênio formado pela decomposição térmica do ZrW_2O_8 .

de fases estruturalmente menos simétricas, mas não necessariamente amorfas. Isso é o que efetivamente acontece com o tungstato de zircônio, haja visto a transição $\alpha \rightarrow \gamma$ a 0.2 GPa e, posteriormente, a progressiva transição cristalino \rightarrow amorfo, a pressões mais elevadas.

A análise dos nossos resultados, aliada à presença de QMURs no ZrW_2O_8 com energias inferiores a 10 meV, e ao pequeno módulo volumétrico das fases α e γ , sugere que o mecanismo de compressão do tungstato de zircônio, até cerca de 1.5 GPa, envolve principalmente movimentos de rotação relativos dos poliedros de primeira coordenação, com pequenas distorções destes últimos e, principalmente, sem quebra de ligação química. Esta hipótese é confirmada pelo fato de que nem os dados de difração de raios X, nem os espectros Raman, fornecem qualquer evidência de uma alteração maior dos poliedros de primeira coordenação, até cerca de 1.5 GPa. Neste estágio da compressão, alguns dos autovetores dos QMURs poderiam prover uma rota de baixa energia para a redução de volume da estrutura. Enquanto executam estes modos transversais, as unidades poliédricas cruzam periodicamente um ponto transiente de mínima deformação angular e maior volume molar. Em consequência disto, a barreira energética que os poliedros de primeira coordenação devem cruzar entre

duas orientações extremas aumenta com a pressão. De acordo com o nosso modelo, o aumento da pressão acima de um certo limiar resulta no “congelamento” dos poliedros de primeira coordenação em uma orientação particular. Dada a grande flexibilidade da estrutura do tungstato de zircônio, um grande número de estados vibracionais de baixa energia se encontram populados à temperatura ambiente, de modo que, quando submetido à pressão, o “congelamento” das unidades de ZrO_6 e WO_4 se dará num estado orientacionalmente desordenado.

Neste estado desordenado, acima de 1.5 GPa, a redução de volume com a pressão ocorre com uma maior deformação dos poliedros de primeira coordenação. Este processo de compressão acaba levando ao colapso do *framework* em uma fase amorfa de alta pressão, provavelmente com mudança do número de coordenação, como sugere a dificuldade em recristalizar a fase cúbica em alta temperatura.

Experimentos computacionais, utilizando potenciais parametrizados para descrever as interações entre íons no ZrW_2O_8 , sugerem uma possível transição da fase γ para uma fase cúbica, α' , em torno de 1.56 GPa [260]. Esta transição seria acompanhada do aumento no número de coordenação do zircônio, que passaria de 6 para 7, com contração de volume da ordem de 11%, relativa à fase γ . Apesar da fase α' não ter sido observada em nossos experimentos em alta pressão, à temperatura ambiente, é interessante comentar o fato de que a sugestão de alteração da coordenação dos átomos de Zr em alta pressão é coerente com a nossa proposta de uma grande barreira de recristalização da fase amorfa. Ao que parece, a amorfização em altas pressões é um processo energeticamente favorecido em relação à transição $\gamma \rightarrow \alpha'$. De qualquer forma, ambos os processos parecem envolver a mudança de coordenação do zircônio.

Neste cenário, a expansão térmica negativa e o colapso da estrutura cristalina em altas pressões estão ambos relacionados à flexibilidade intrínseca da estrutura do tungstato de zircônio, que se manifesta na presença de modos vibracionais de baixa energia. A observação da amorfização desta estrutura de coordenação mista, realiza experimentalmente os resultados obtidos em simulações computacionais de redes tetraédricas, e sugere a possibilidade de uma relação mais ampla entre expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões, em compostos de estrutura aberta.

Novos estudos estão sendo conduzidos, com o objetivo de compreender melhor os estágios intermediários do processo de amorfização em altas pressões do ZrW_2O_8 . Estes estudos compreendem o processamento de amostras de grande volume, em uma câmara do tipo pistão-cilindro, e a aquisição *ex situ* do difratograma destas amostras processadas. Espera-se, entre outras coisas, acompanhar o processo de relaxação da estrutura das amostras pressionadas, processo este cujas primeiras evidências foram obtidas em experimentos de espectroscopia Raman com a DAC.

Os resultados da análise do difratograma de raios X da fase α do ZrW_2O_8 , à pressão

e temperatura ambiente, foram solicitados e, posteriormente aceitos, para inclusão na nova versão das fichas de dados de difração de raios X, do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)⁷.

4.4 Efeito da lixiviação com NaOH 0.1 M

Em uma das sínteses do tungstato de zircônio, o produto final apresentou um pequeno resíduo de trióxido de tungstênio, WO_3 , que não reagiu. Como o WO_3 é um óxido com caráter ácido [261], este resíduo, em princípio, poderia ser eliminado mediante lavagem com solução básica. Com esta finalidade, a amostra de ZrW_2O_8 foi suspensa em uma solução de NaOH 0.1 M, e aquecida até cerca de 100 °C, com agitação. Efetivamente, o excesso de WO_3 reagiu com o hidróxido de sódio. No entanto, o sólido branco resultante se mostrou estruturalmente desordenado, tal como revelou seu difratograma de raios X, característico de uma fase amorfa (veja Fig. 4.10).

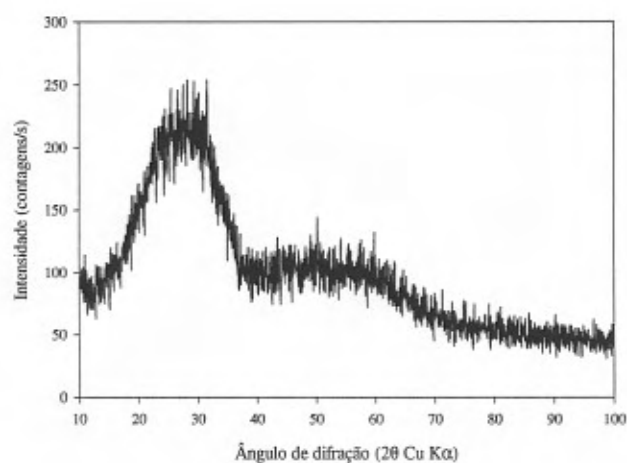


Figura 4.10: *Difratograma da amostra resultante da lixiviação do ZrW_2O_8 com solução de NaOH 0.1 M a quente, por 1 hora.*

A análise da composição química do produto da lixiviação do ZrW_2O_8 com solução de NaOH, por fluorescência de raios X, revelou a presença de zircônio, mas não de tungstênio, como ilustra a Fig. 4.11. A repetição deste procedimento com água deionizada no lugar da

⁷Powder Diffraction File - Release 2000, ficha de número 50-1868.

solução de NaOH não provocou a mesma reação. Isto sugere que o tungstato de zircônio reage com NaOH, formando tungstato de sódio, solúvel em água, de acordo com a reação

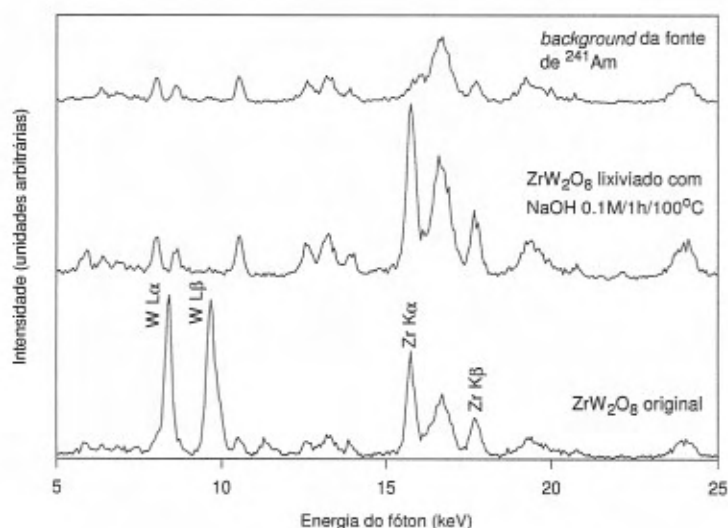
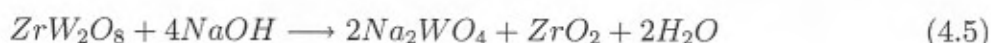


Figura 4.11: Análise de fluorescência de raios X, por dispersão em energia, das amostras de tungstato de zircônio. Observe o desaparecimento dos picos $L\alpha$ e $L\beta$ do tungstênio, na amostra lixiviada com solução de NaOH. Fonte de excitação do espectro: ^{241}Am .

O sólido branco resultante é, pois, zircônia amorfa. Um teste realizado com 0.0509g de ZrW_2O_8 resultou, após lavagem e decantação, em 0.0097g do produto amorfo, em bom acordo, portanto, com o valor esperado de acordo com a equação acima (cerca de 0.0107g de ZrO_2 amorfo). O tratamento em solução de NaOH a quente resulta, pois, na lixiviação seletiva da subrede de tungstênio da estrutura do ZrW_2O_8 , como se a estrutura do tungstato de zircônio correspondesse a um óxido composto, do tipo $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{WO}_3$.

A densidade da fase amorfa de ZrO_2 , determinada por picnometria, é de 5.8 g/cm^3 . Por comparação, as densidades das fases cristalinas da zircônia são 5.56 g/cm^3 para a fase monoclínica (estável nas condições ambiente), 6.1 g/cm^3 para a fase tetragonal e 5.83 g/cm^3 para a fase cúbica. Portanto, a fase de zircônia amorfa, preparada a partir do ZrW_2O_8 , apresenta uma densidade muito próxima à da fase cúbica.

Quando aquecida ao ar, a amostra de ZrO_2 amorfa começa a recristalizar em torno de 1100°C . O tratamento térmico da amostra a 1300°C , durante 1 hora, resultou em completa

recristalização da fase monoclinica. Este é um resultado interessante, pois normalmente as amostras de zircônia amorfa iniciam o processo de recristalização em temperaturas da ordem de 400°C-500°C [262]. Isto sugere que a barreira de recristalização da fase gerada por lixiviação do tungstato de zircônio com NaOH é consideravelmente superior àquela das fases amorfas de ZrO₂ preparadas de acordo com os métodos tradicionais.

Em se tratando de uma cerâmica com um amplo espectro de aplicações tecnológicas, esta fase amorfa de ZrO₂ deverá ser objeto de estudos complementares.

Capítulo 5

Compostos com estrutura de clatrato

5.1 Aspectos gerais

A palavra clatrato vem do latim *clathratus*, que significa encerrar com grades, enjaular, e denomina uma série de compostos (geralmente cristais moleculares) que resultam da associação de duas (ou mais) espécies químicas, tal que uma delas encontra-se “enclausurada” pela estrutura tridimensional formada pela outra [263, 264]. Trata-se, portanto, de uma classe especial de compostos de intercalação [264]. Os átomos (ou moléculas) da rede hospedeira formam ligações químicas entre si, enquanto que a interação destes com as moléculas hóspedes geralmente se dá por meio de fracas interações intermoleculares (daí a possibilidade da formação de clatratos de gases nobres). A estabilidade destes compostos é governada basicamente por critérios estéricos e não depende da completa ocupação das cavidades, de modo que os clatratos são frequentemente não-estequiométricos. No entanto, na ausência das espécies hóspedes, a estrutura de clatrato se torna instável. Um clatrato é, portanto, um composto de inclusão, que pode ser descrito como uma solução sólida dos átomos (ou moléculas) hóspedes em um *framework* cristalino metaestável, caracterizado pela presença de cavidades formadas pelo arranjo tridimensional dos átomos (ou moléculas) da espécie hospedeira.

A primeira descrição relativamente precisa da natureza deste tipo de composto data de 1886, quando F. Mylius percebeu que soluções de hidroquinona formavam compostos com certas substâncias voláteis, que de alguma forma assim ficavam retidas [263]. No entanto, foi apenas 60 anos depois que Palin e Powell determinaram, por meio de difração de raios X, que as moléculas de hidroquinona unem-se por meio de pontes de hidrogênio, formando uma complexa estrutura tridimensional capaz de conter em seu interior as moléculas de um segundo componente¹.

Os clatratos permitem armazenar eficientemente uma quantidade considerável de moléculas hospedeiras no interior da sua estrutura. Um exemplo disto é o clatrato de argônio e

¹É a Powell que se deve a denominação de clatratos a este tipo de composto [263].

hidroquinona², $\text{Ar}@[3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$, cujo volume molar é de aproximadamente 260 cm^3 . A mesma quantidade de gás argônio, à temperatura ambiente, teria de ser submetido à uma pressão de 91 atmosferas de modo a ocupar o mesmo volume.

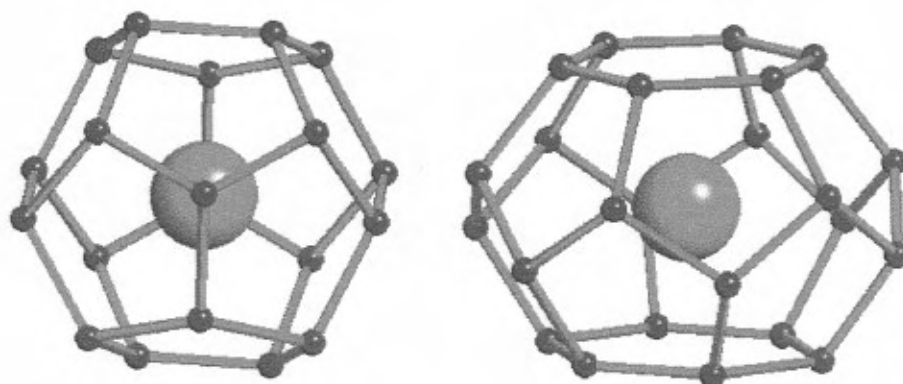


Figura 5.1: Detalhe do arranjo tridimensional dos átomos que formam a estrutura dos clatratos de silício do tipo I. À esquerda, o dodecaedro de silício (Si_{20}), contendo em seu interior o sítio $2a$ ($0,0,0$). À direita, o tetrakaidecaedro de silício (Si_{24}), contendo em seu interior o sítio $6d$ ($1/4,1/2,0$).

De grande interesse, inclusive em geofísica, são os clatratos formados por moléculas de água, de fórmula geral $\text{M}_x@(\text{H}_2\text{O})_{46}$, onde M é uma molécula intersticial, também conhecidos como hidratos de gás (uma vez que a maior parte das moléculas hóspedes são gases nas condições normais de temperatura e pressão), ou clatratos do tipo I, tais como $(\text{Cl}_2)_8@(\text{H}_2\text{O})_{46}$ e $\text{Ar}_8@(\text{H}_2\text{O})_{46}$. A formação do hidrato de cloro foi reportada pela primeira vez por Davy em 1811 e sua composição aproximada foi determinada por Faraday já em 1823 [265]. Sua estrutura foi elucidada na década de 50, graças aos estudos de von Stackelberg e Müller [265]. Além dos hidratos de gás, há os clatratos do tipo II, de fórmula geral $\text{M}_x@(\text{H}_2\text{O})_{136}$, também conhecidos como hidratos de líquidos, como $[(\text{CCl}_4)_8(\text{H}_2\text{S})_{16}]@(\text{H}_2\text{O})_{136}$. Apesar destes hidratos serem estruturalmente similares a alguns polimorfos do gelo, até o momento não foi possível prepará-los sem a presença de moléculas hospedeiras, o que sugere que estas últimas desempenham um papel importante na estabilização destas estruturas.

Outra questão interessante, que diz respeito à estrutura de clatrato, refere-se ao problema da forma poliédrica cuja reprodução periódica preenche todo o espaço, sem deixar vazios, e que possui a menor relação entre a área superficial e o volume interno do poliedro. Esse

²A notação $\text{M}@\text{B}$, de uso relativamente recente na literatura, representa uma estrutura endoédrica, na qual a espécie M encontra-se inserida no interior das cavidades formadas pela espécie B [266].

problema matemático permanece sem solução para o caso tridimensional. Lord Kelvin propôs uma solução para o problema em 1887, que ficou conhecida como a conjectura de Kelvin. Recentemente, uma estrutura poliédrica periódica, similar à dos clatratos do tipo I, foi proposta como um contra-exemplo à conjectura de Kelvin [267].

De um estudo sistemático do processo de decomposição térmica controlada do siliceto de sódio (NaSi) resultou, em 1965, a descoberta de dois novos compostos de silício e sódio, isomorfos dos hidratos de tipo I e II [15, 16], nos quais os átomos de sódio são encapsulados pelo *framework* covalente de silício. A estrutura destes clatratos (grupo espacial de simetria $Pm\bar{3}n$, $Z=1$) pode ser descrita como um arranjo tridimensional de poliedros de silício. Os poliedros de silício nos clatratos do tipo I são de dois tipos: o primeiro contém 20 átomos, com 12 faces pentagonais, enquanto o segundo, com 24 átomos, apresenta 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais (ver Fig. 5.1). Estes poliedros se unem compartilhando as faces, formando assim um *framework* covalente, como mostra a Fig. 5.2. Nestes compostos, as distâncias interatômicas e os ângulos entre os átomos de silício são aproximadamente iguais aos valores do silício elementar, com estrutura de diamante, o que contribui para a estabilidade dos clatratos. Estes compostos são tratados por alguns autores como “fulerenos condensados”, em função da similaridade entre os poliedros constituintes da estrutura de clatrato e os fullerenos de baixo peso molecular. As espécies hóspedes, no caso do Na_8Si_{46} , formam uma rede cúbica, como mostra a Fig. 5.3

Logo após a descoberta inicial dos clatratos Na_8Si_{46} e Na_xSi_{136} , vários compostos com estrutura de clatrato foram produzidos, com silício e germânio formando a rede hospedeira, e metais alcalinos e alcalinos terrosos como elementos inseridos [268–270]. No entanto, até o momento não se tem notícia de uma síntese bem sucedida de um clatrato de carbono [271].

Recentemente, houve um ressurgimento do interesse nos clatratos de elementos do grupo 14, devido principalmente a dois fatores: o primeiro refere-se à descoberta da supercondutividade do clatrato $Na_2Ba_6Si_{46}$, com T_c de 4 K [272, 273]. O interesse neste supercondutor reside não tanto no valor da T_c , que é relativamente baixa, mas no mecanismo responsável pela supercondutividade, pois trata-se do primeiro supercondutor formado por uma rede de silício sp^3 . Posteriormente, verificou-se que outros clatratos também exibem supercondutividade em baixas temperaturas [274–276]. Outro fator responsável pelo renovado interesse nos compostos com estrutura de clatrato reside na possibilidade de sua utilização em dispositivos termoelétricos. Isto em função de suas propriedades de transporte, especificamente sua condutividade elétrica relativamente alta e baixa condutividade térmica, esta última resultado do espalhamento incoerente de fônons térmicos pelos íons de metais alcalinos que vibram no interior das cavidades do clatrato [277–279]. Este mecanismo de redução da condutividade térmica, em compostos de estrutura aberta tais como clatratos e skutteruditas, torna estes compostos excelentes candidatos para aplicação na conversão direta de energia térmica em eletricidade, bem como em sistemas de refrigeração baseados no efeito Peltier [280–283].

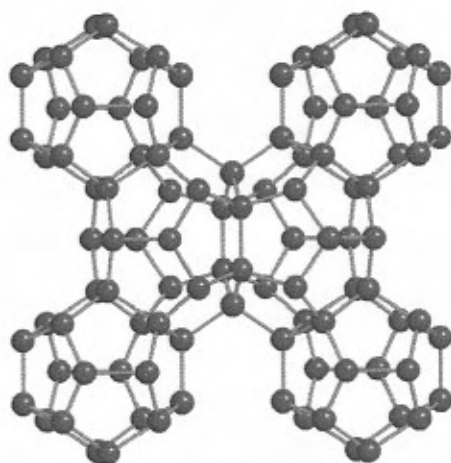


Figura 5.2: *Representação do framework covalente dos clatratos de silício do tipo I. Vista normal ao plano (100).*

Há, no entanto, outras expectativas interessantes acerca de compostos com estrutura de clatrato, que merecem um estudo mais aprofundado. Alguns autores sugerem a possibilidade de que clatratos de carbono inseridos com metais alcalinos e alcalinos terrosos possam apresentar um módulo volumétrico similar ou mesmo superior ao do diamante [284, 285]. Dada a correlação empírica entre o módulo volumétrico e a dureza dos materiais em geral [63], podemos supor que os clatratos de carbono - por hora compostos hipotéticos -, constituiriam uma nova família de materiais superduros, com dureza intermediária entre a do nitreto de boro cúbico (cBN) e a do diamante. Além disso, por similaridade com os clatratos de silício, foi sugerido que clatratos de carbono, tal como $\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{C}_{46}$, por exemplo, poderiam apresentar um caráter metálico, sendo também bons candidatos a supercondutores de alta T_c , devido à alta frequência dos fônons da rede, à alta densidade de estados próximo ao nível de Fermi, e a um forte acoplamento elétron-fônon [285]. Em função destas perspectivas, o número de publicações em revistas de alto impacto, tratando de compostos com estrutura de clatrato, tem crescido vertiginosamente no últimos anos, incluindo trabalhos experimentais [271, 274–279, 286–298] e simulações computacionais [271, 284, 285, 299–313].

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos do estudo de alguns compostos com estrutura de clatrato. Na primeira parte será descrita a síntese do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ e a determinação de sua equação de estado, por meio de difração de raios X em altas pressões. Em seguida, serão descritos os resultados de um estudo sistemático da estrutura e propriedades de clatratos de silício e carbono, a nível HF-LCCO, com o programa CRYSTAL95. Estes resultados fornecerão a base para a discussão a respeito dos fatores que influenciam o módulo volumétrico e a dureza destes materiais, bem como sua estabilidade, à pressão ambiente.

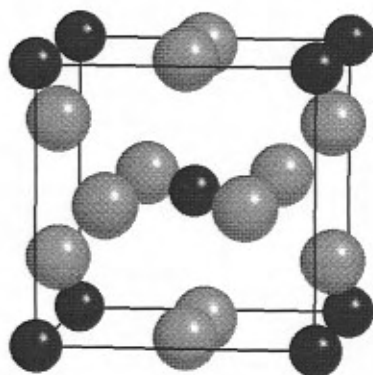


Figura 5.3: Representação dos sítios ocupados pelos cátions inseridos na estrutura de clatrato do tipo I. As esferas escuras e claras representam os cátions ocupando os sítios 2a (0,0,0) e 6d (1/4,1/2,0), respectivamente.

5.2 Síntese do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$

A síntese do clatrato de silício e sódio $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ foi feita tal como descrito na literatura [15, 16, 314]. Para tanto, 0.3008g de silício finamente dividido (grau eletrônico, fornecido pela Hidrodinâmica - SP) e 0.33g de sódio (Merck, pureza mínima 95%) foram misturados e acondicionados em um tubo de tântalo selado. Este, por sua vez, foi colocado no interior de uma cápsula de aço, lacrada em ambas as extremidades com *Swagelocks*. Todo este procedimento foi realizado em atmosfera de argônio ultra puro, dentro de uma *glove box*. A mistura foi então aquecida a 700°C durante 4 horas. Após este período obteve-se como resultado uma mistura muito íntima da fase de Zintl NaSi e um excesso de sódio não-reagido. O tubo de tântalo, uma vez aberto, foi posto no interior de um frasco Schlenk, confeccionado em vidro Pyrex, e montado em uma linha de gás, tal como ilustra a Fig. 5.4. Utilizando esta montagem, a mistura de siliceto de sódio e sódio em excesso foi submetida à decomposição térmica a uma temperatura de 420°C , sob um pequeno fluxo de argônio, durante 10 dias consecutivos. Ao final deste período, o produto foi retirado do tubo e lavado com etanol e água, de modo a remover qualquer resíduo de sódio e NaSi .

O produto final desta síntese apresentou uma coloração cinza. No entanto, uma inspeção mais atenta, com auxílio de uma lupa, revelou que a amostra consistia de uma mistura de duas fases visualmente distintas, uma delas esbranquiçada e ligeiramente translúcida e a outra escura, de aspecto metálico. Mais tarde verificou-se que a fase esbranquiçada consistia de silicatos amorfos produzidos durante a lavagem do produto da síntese, pela reação da água com o siliceto residual. Esta fase contaminante pôde ser eliminada por lixiviação com HF concentrado. O clatrato de silício e sódio também reage com HF , mas a uma taxa mais lenta, o que permitiu obter uma amostra de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ suficientemente livre de silicatos amorfos.

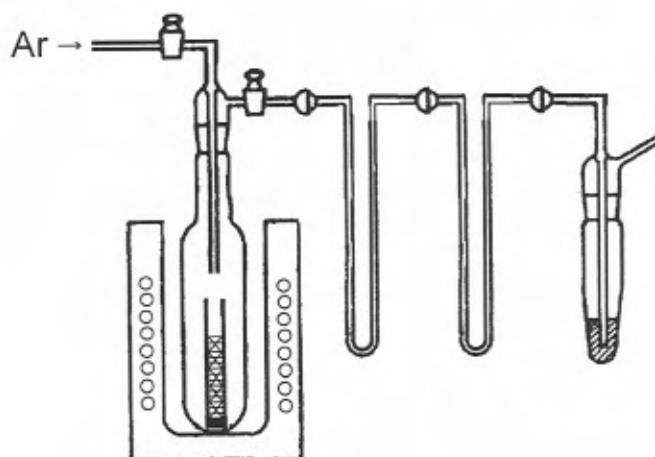


Figura 5.4: Representação esquemática da montagem utilizada para a decomposição térmica do siliceto de sódio, NaSi . A partir da esquerda, vê-se o tubo de tântalo, no interior do Schlenk, sendo aquecido em um forno elétrico, sob argônio. O vapor de sódio resultante da decomposição térmica é depositado nas paredes dos tubos de vidro em "U", ou no óleo mineral do borbulhador, à direita.

Dada a reduzida quantidade de amostra disponível ao final da síntese, foi necessário utilizar um colimador cilíndrico para a aquisição do difratograma de raios X, de modo a reduzir a área iluminada do porta-amostra. Ainda assim, como se observa na Fig. 5.5, o difratograma da amostra de clatrato de silício e sódio exhibe o *background* típico do espalhamento coerente de raios X pelo suporte de vidro, particularmente na região entre 20° e 45° ($\text{Co K}\alpha$).

A análise do difratograma da Fig. 5.5 revelou a presença do clatrato de silício e sódio $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (ou $\text{Na}_8@Si_{46}$), além de silício elementar, um resíduo de tântalo e, também, do clatrato $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$. A contaminação com o clatrato do tipo II é bastante comum nesta síntese, como pode-se inferir a partir da análise da literatura pertinente ao assunto [296, 314]. O parâmetro de rede da fase $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$, $a_0 = 14.71 \text{ \AA}$, sugere um valor $x \approx 23$, igual ao limite superior de inserção de sódio neste tipo de estrutura [296]. Sabe-se que esta composição limite se obtém em condições tais que a pressão de vapor de sódio é bastante elevada, o que sugere que o clatrato $\text{Na}_{23}\text{Si}_{136}$ pode ter se formado em cavidades ocas no interior da massa de sódio e siliceto de sódio, contida no tubo de tântalo, durante o processo de decomposição térmica. A análise semiquantitativa do difratograma resultou numa concentração em massa de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ de cerca de 60%, além de silício (20%), $\text{Na}_{23}\text{Si}_{136}$ (13%) e o restante de tântalo, este último com tamanho de partícula bastante reduzido, como atesta a largura a meia altura dos seus picos de difração. O parâmetro de rede da fase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $a_0 = 10.1949 \text{ \AA}$, é

comparável aos valores reportados na literatura, $a_0 = 10.19 \text{ \AA}$ [15, 16], $a_0 = 10.1983 \text{ \AA}$ [292] e $a_0 = 10.19648 \text{ \AA}$ [296].

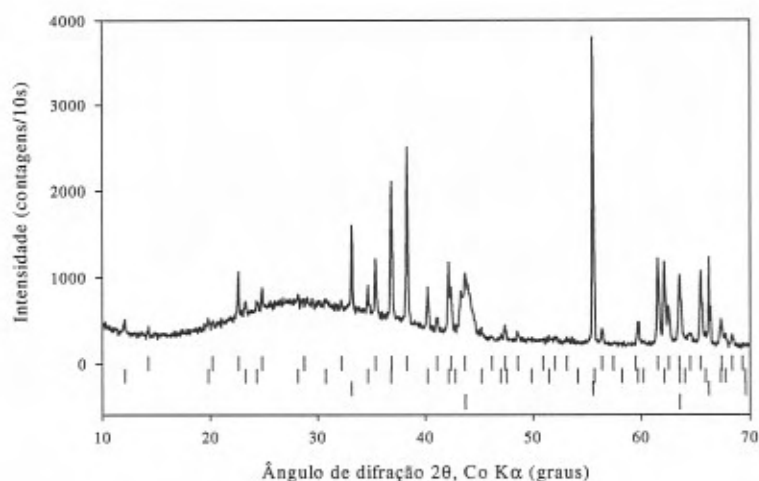


Figura 5.5: *Difratograma da amostra de clatrato de silício e sódio após lixiviação com HF concentrado e lavagem com etanol e água. As pequenas marcas verticais ao fundo, de cima para baixo, indicam as posições esperadas dos picos de difração do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Na}_{22}\text{Si}_{136}$, silício elementar e tântalo, respectivamente.*

5.3 Difração de raios X em altas pressões

Conforme comentado acima, a rota convencional para a síntese do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ frequentemente leva à obtenção de uma amostra polifásica, que inclui o clatrato tipo II $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ e silício elementar. Como as densidades das distintas fases são muito próximas entre si, a separação por meio de um líquido de densidade intermediária se torna bastante complicada, ainda mais que um mesmo grão da amostra pode conter mais de uma fase.

Nossa amostra, em particular, continha também uma fase de cor branca, formada principalmente de silicatos amorfos. Observada com auxílio de uma lupa, era possível distinguir entre os grãos aqueles ricos em fase amorfa e, também, aqueles que apresentavam um aspecto similar ao silício elementar. Assim, por inspeção visual e catação sob a lupa, foi possível isolar alguns grãos ricos na fase clatrato. Estes grãos foram transferidos para o orifício de uma gaxeta de Waspaloy, previamente montada na câmara de diamantes (DAC), juntamente com um pequeno rubi. A câmara foi fechada após o completo preenchimento do orifício da

gaxeta com óleo de silicone, que foi usado como meio transmissor de pressão.

O primeiro espectro de difração, obtido a uma pressão de 0.33 GPa (veja Fig. 5.6), demonstrou inequivocamente que os grãos selecionados com auxílio da lupa eram realmente ricos na fase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Dada a pequena quantidade da amostra e a presença de um resíduo da fase amorfa junto aos grãos da fase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, foi necessário integrar os espectros de difração por um período de dois dias consecutivos, a cada pressão, de modo a obter uma boa relação sinal-ruído. A seqüência de espectros de difração obtidos com esta amostra encontram-se na Fig. 5.6.

Em função da presença de fases contaminantes, na amostra utilizada nas medidas de difração de raios X em altas pressões, para o cálculo do parâmetro de rede do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ foram selecionados dois picos de difração (com índices de Miller 222 e 321), que não apresentavam sobreposição com nenhum pico das outras fases. A partir do parâmetro de rede assim obtido, foi calculado o volume da cela unitária deste clatrato e sua dependência com a pressão, como ilustra a Fig. 5.7. O ajuste da equação de Murnaghan³ aos dados experimentais, representado pela linha contínua na Fig. 5.7, resultou num módulo volumétrico $B_0=117\pm 3$ GPa (com $B'_0=4$, fixo). Este resultado sugere que a inserção de átomos de sódio torna a estrutura do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ cerca de 17% menos compressível que o silício elementar, apesar de a distância média Si-Si no clatrato (2.367 Å) ser 0.65% maior que no silício diamante. No entanto, este resultado preliminar deve ser tomado com cautela, pois foi obtido de uma única seqüência de medidas de difração de raios X em altas pressões, na qual apenas dois picos da fase cúbica puderam ser utilizados para o cálculo do parâmetro de rede.

Até bem recentemente, havia apenas um estudo a respeito do comportamento dos clatratos de silício em altas pressões. Trata-se do trabalho de Bundy e Kasper [315], no qual observou-se, por meio de medidas de resistividade elétrica com clatratos de silício do tipo II, em altas pressões, uma transição de fase acima de 10 GPa. Os autores não puderam identificar a estrutura da fase de alta pressão. Com o ressurgimento do interesse nestes compostos, novos experimentos foram realizados nos últimos anos [271, 314]. Experimentos de difração de raios X em altas pressões mostraram que o clatrato $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 2$) sofre uma transição de fase de primeira ordem, em torno de 11 GPa, para a fase β -estanho do silício, e não para silício diamante, como se supunha originalmente. O módulo volumétrico deste clatrato, $B_0=90\pm 5$ GPa, é apenas cerca de 8% menor que o do silício diamante [271], o que sustenta a hipótese de que fases de clatrato ricas em espécies inseridas podem efetivamente apresentar um módulo volumétrico superior ao das fases diamante dos elementos que compõem o *framework* covalente (silício, germânio e, talvez, até mesmo o carbono). Estudos prelimina-

³Neste caso, empregou-se a equação de Murnaghan para o ajuste dos dados experimentais, de modo a permitir uma melhor comparação com os resultados obtidos dos experimentos computacionais, descritos a seguir.

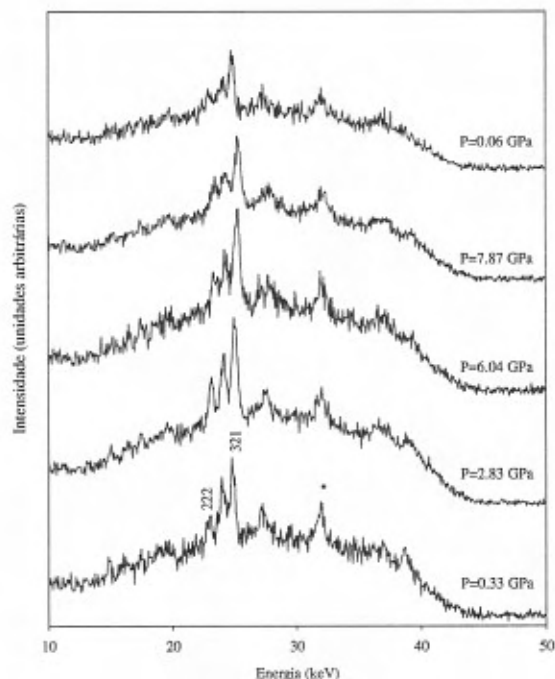


Figura 5.6: Seqüência de espectros de difração de raios X, por dispersão em energia, do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ em altas pressões. Os picos de difração 222 e 321, assinalados no espectro adquirido a 0.33 GPa, não são influenciados pela presença de picos das fases contaminantes nem de outros artefatos instrumentais e foram, por isso, escolhidos para a determinação do parâmetro de rede do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. O asterisco marca a posição do pico de difração mais intenso da gaxeta.

res [271, 314] sugerem que o clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ também transiciona diretamente para a fase β -estanho do silício, em torno de 15 GPa (acima, portanto, do valor máximo de pressão a que ele foi submetido em nossos estudos). Não há na literatura, até o momento, nenhum resultado publicado para o módulo volumétrico do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ que possa servir de comparação com o resultado reportado nesta Tese.

De modo a explorar mais detalhadamente alguns dos efeitos da inserção de cátions na estrutura dos clatratos de silício e estimar algumas propriedades físicas dos compostos hipotéticos de carbono com estrutura de clatrato do tipo I, foram feitos cálculos de primeiros princípios, que serão descritos a seguir.

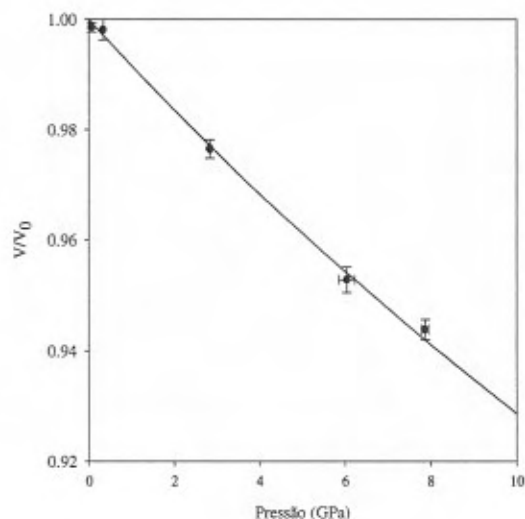


Figura 5.7: Equação de estado do clatrato Na_8Si_{46} . Resultados obtidos por difração de raios X em altas pressões, na DAC. A linha contínua representa o resultado obtido do ajuste da equação de Murnaghan aos dados experimentais.

5.4 Cálculos *ab initio*: estrutura e equação de estado dos clatratos de silício e carbono

Como discutido no Capítulo 2 desta Tese, um aspecto importante da aplicação de cálculos de primeiros princípios reside na possibilidade da realização de *experimentos computacionais*. Isto inclui, por exemplo, o estudo da estabilidade relativa de distintos polimorfos de um composto, bem como novas fases e/ou compostos cuja rota de síntese ainda é desconhecida. Um exemplo típico deste tipo de aplicação é o trabalho de Liu e Cohen sobre o composto hipotético β -C₃N₄, sugerido por similaridade com a fase já conhecida, β -Si₃N₄. As propriedades elásticas do nitreto de carbono, calculadas *ab initio*, sugerem tratar-se de um composto de dureza similar ou mesmo maior que a do diamante [61, 62]. Decorridos 14 anos desde a publicação do trabalho original, e após cerca de 400 trabalhos terem sido dedicados a este tema, a síntese de um corpo cerâmico de nitreto de carbono permanece um desafio [316].

A descoberta dos clatratos de silício, em 1965, imediatamente conduziu à tentativa de síntese desta estrutura com outros elementos do grupo 14. Efetivamente, logo descobriu-se que era possível sintetizar clatratos de germânio, além do silício. No entanto, até o momento, não se descobriu uma rota de síntese que permita a obtenção de clatratos de carbono [271].

Existem, no entanto, algumas indicações de que estes compostos de carbono, uma vez obtidos, exibiriam uma série de propriedades físicas interessantes, incluindo supercondutividade com alta T_c , e uma dureza próxima ou mesmo superior à do diamante. De fato, estimativas semiempíricas sugerem que o módulo volumétrico dos clatratos A_8C_{46} e $A_2B_6C_{46}$ (onde A é um metal alcalino e B um alcalino-terroso) poderia ser, respectivamente, 0.4% e 15% superior ao do carbono diamante [284].

Em função destas várias possibilidades interessantes, decidiu-se estudar uma série de clatratos de silício e carbono, *ab initio*, de modo a obter estimativas razoáveis de seus parâmetros estruturais e equação de estado, e verificar em que extensão as perspectivas avançadas na literatura seriam apoiadas por cálculos de primeiros princípios. Nesta seção, serão objeto de estudo os clatratos de silício Si_{46} e Na_8Si_{46} e os clatratos de carbono C_{46} , Na_8C_{46} e $Na_2Ba_6C_{46}$.

Os resultados descritos nesta seção foram obtidos *ab initio*, a nível Hartree-Fock (HF), no limite atômico⁴, usando o programa CRYSTAL95 [127, 128]. Este programa, desenvolvido em conjunto pelo Grupo de Química Teórica, da Universidade de Torino (Itália) e pelo Daresbury Laboratory (Reino Unido), permite o cálculo da energia do estado fundamental de sistemas com periodicidade cristalina, tal como descrito brevemente no Capítulo 2 e no Apêndice, ao final desta Tese.

Os cálculos foram realizados em uma variedade de plataformas, incluindo estações Alpha Digital, do Instituto de Física da UFRGS, e estações Silicon Graphics e os supercomputadores Cray YMP e T94, do Centro Nacional de Supercomputação, em Porto Alegre. Apenas no Cray T94, onde foi realizada a maior parte dos cálculos, foi necessário cerca de dois meses de tempo de CPU para a obtenção dos resultados que serão aqui descritos.

Os valores numéricos dos expoentes e coeficientes das funções gaussianas (que constituem a base de orbitais atômicos empregados para a construção dos orbitais cristalinos), foram escolhidos de forma a minimizar a energia total dos átomos individuais. Os orbitais de valência foram re-otimizados, minimizando a energia do sistema cristalino, de modo a adequar as funções de base atômicas ao ambiente químico em particular a que o átomo se encontra submetido.

Neste trabalho, foram empregadas funções de base padrão de Pople para os átomos de carbono e silício [317, 318]. O expoente do orbital de valência de ambos os átomos foi re-otimizado minimizando a energia do C_2 e Si_2 (carbono e silício com estrutura de diamante, respectivamente)⁵. O esquema de contração da base utilizada recebe a designação 6-21G. Isto significa que seis funções gaussianas primitivas são usadas para descrever cada orbital do caroço ($1s^2$ para o carbono e $1s^2 2sp^3$ para o silício), duas gaussianas primitivas para o orbital

⁴A $T=0$ K e sem levar em consideração a energia de vibração do ponto zero.

⁵O expoente otimizado do orbital sp mais externo do átomo de silício foi $\alpha_{sp}=0.115$ e, para o átomo de carbono, $\alpha_{sp}=0.226$.

de valência intermediário e uma para o orbital de valência mais externo (orbital desocupado no átomo, no estado fundamental). Para proporcionar maior liberdade variacional, pode-se incorporar “funções de polarização” a este conjunto de funções de base, na forma de um orbital com caráter *d*, cujo expoente é igual a 0.8 para o carbono e 0.55 para o silício [127,128]. O conjunto de funções de base assim extendido recebe a designação 6-21G*.

As funções de base para os átomos de sódio e bário foram obtidos das referências [319] e [320], respectivamente. Os orbitais de valência foram re-otimizados minimizando a energia dos átomos neutros e, posteriormente, dos átomos no clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$. Por se tratar de um composto hipotético, cujos parâmetros estruturais são desconhecidos *a priori*, a otimização das funções de base foi feita em duas etapas. Em primeiro lugar, empregando as bases otimizadas para os átomos individuais, mais a base 6-21G para o carbono, fez-se uma primeira determinação do parâmetro de rede e das posições atômicas de equilíbrio do $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$. Em seguida, usando esta estrutura preliminar, foram otimizadas os expoentes e coeficientes dos orbitais de valência do sódio e bário. O resultado final encontra-se nas Tabelas 5.1 e 5.2. A mesma base do sódio foi empregada nos cálculos feitos com os clatratos Na_8C_{46} e $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

A Tabela 5.3 apresenta a energia do estado fundamental para os átomos individuais, calculada com as funções de base empregadas neste trabalho. O coeficiente virial, definido como a razão entre a energia potencial e a energia cinética do sistema (cujo valor ideal é igual a -2 [321]), juntamente com a diferença entre o valor calculado para a energia do estado fundamental e o limite Hartree-Fock, constituem indicadores da qualidade das funções de base empregadas.

O programa CRYSTAL95 oferece a possibilidade de selecionar alguns parâmetros que definem as tolerâncias segundo as quais as integrais bieletrônicas serão calculadas explicitamente⁶. Esses parâmetros incluem, por exemplo, os limiares para o cálculo das integrais de Coulomb e de troca, que fazem parte do operador de Fock (ver Apêndice). A escolha destes parâmetros afeta não apenas o valor obtido para a energia total do sistema, mas também a própria convergência do procedimento de cálculo auto-consistente. Desta forma, a escolha deve refletir um compromisso entre a exatidão do valor obtido para a energia total e o custo computacional necessário para se chegar a tal convergência. Para a otimização da estrutura e cálculo do módulo volumétrico dos clatratos de carbono e silício, as tolerâncias empregadas foram iguais a 10^{-8} (em unidades atômicas⁷) para as integrais de Coulomb de *overlap* e penetração, para as integrais de troca de *overlap* e pseudo-*overlap* e 10^{-14} para a segunda integral de troca de pseudo-*overlap*⁸. Para o cálculo da energia de ligação, aplicado apenas

⁶Estas integrais aparecem no cálculo do valor esperado do operador de Fock, quando a função de onda é expandida em autofunções de 1-elétron.

⁷ $e=m_e=\hbar=4\pi\epsilon_0=1$.

⁸A nomenclatura usada refere-se a termos específicos que aparecem no desenvolvimento das séries infinitas, e condicionalmente convergentes, de Coulomb e de troca. O cálculo da segunda integral de troca de pseudo-

Tabela 5.1: *Esquema de contração das funções de base para os átomos de bário. Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas primitivas s, p e d.*

Tipo	Expoente	Coeficientes		
		s	p	d
s	5268534.5000000	0.0000487		
	770380.7500000	0.0003990		
	165754.0000000	0.0023100		
	43022.7000000	0.0111000		
	12502.3880000	0.0460000		
	3992.6684000	0.1534000		
	1421.8082000	0.3477000		
	567.1226000	0.4330000		
	238.9643100	0.2053000		
sp	15454.3160000	-0.0003780	0.0011000	
	3602.2466000	-0.0063600	0.0099200	
	1118.0562300	-0.0517000	0.0574000	
	403.4250400	-0.1463000	0.2166000	
	165.6381200	0.0839000	0.4578000	
	77.5693800	0.6077000	0.4717000	
	38.1557800	0.5106000	0.2341000	
sp	387.6657400	0.0062500	-0.0124000	
	146.1260500	-0.0215000	-0.0742000	
	59.6066400	-0.3106000	-0.0032900	
	27.2402200	-0.0856000	0.8572000	
	13.0831500	0.9117000	1.3915000	
	6.4982900	0.5540000	0.5311000	
d	436.9040000			0.0151000
	130.4980000			0.1041000
	49.0975000			0.3255000
	20.5988000			0.4708000
	9.4682000			0.2707000
	4.5895000			0.0473000
sp	9.9542000	0.5334000	-0.1412000	
	6.4094000	0.1985000	0.2844000	
	3.2089000	0.0769000	0.2868000	
d	8.4525000			0.2177000
	3.4646000			0.5783000
	1.4564000			0.4139000
d	0.2000000			1.0000000
sp	5.1897000	0.1873000	0.2803000	
	2.3702000	0.9590000	1.3841000	
	1.1730000	0.4417000	0.6019000	
sp	0.3377000	1.0000000	1.0000000	
sp	1.0050000	1.0000000	1.0000000	

Tabela 5.2: *Esquema de contração das funções de base para os átomos de sódio. Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas primitivas s e p.*

Tipo	Expoente	Coeficientes	
		s	p
s	56700.0000000	0.0002250	
	8060.0000000	0.0019100	
	1704.0000000	0.0110500	
	443.6000000	0.0500600	
	133.1000000	0.1691000	
	45.8000000	0.3658000	
	17.7500000	0.3998000	
	7.3800000	0.1494000	
sp	119.0000000	-0.0067300	0.0080300
	25.3300000	-0.0798000	0.0639000
	7.8000000	-0.0793000	0.2074000
	3.0000000	0.3056000	0.3398000
	1.2890000	0.5639000	0.3726000
sp	0.5843000	1.0000000	1.0000000
sp	0.3218000	1.0000000	1.0000000

Tabela 5.3: *Energia atômica no estado fundamental, calculada com as funções de base empregadas neste trabalho. Comparação com o resultado limite (near-HF [322, 323]) e coeficiente virial. Os expoentes dos orbitais de valência do sódio e bário foram re-otimizados para os átomos isolados. O Hartree (Eh) é a unidade atômica de energia e corresponde a, aproximadamente, 27.2114 eV.*

Átomo	Energia (Eh)	Valor NHF (Eh)	Virial
C	-37.65831823	-37.68861890	-2.000135917
Si	-288.8253546	-288.8543622	-2.000031236
Na	-161.8417369	-161.8589113	-1.999716223
Ba	-7883.283466	-7883.543827	-2.000185811

uma vez para cada composto estudado, ao final do processo de otimização da estrutura, estas tolerâncias foram ainda mais estritas (10^{-12} e 10^{-18} , respectivamente). Com estas escolhas, a energia de formação do carbono diamante converge até um limite de 0.1mEh.

A otimização das estruturas dos clatratos estudados neste trabalho foi feita minimizando a energia total, em função do parâmetro de rede (a_0) e de três parâmetros que definem as posições de dois dos três átomos não-equivalentes de Si/C, que ocupam os sítios 16i (x,x,x) e 24k (0,y,z) - ver Fig. 5.8. Em outras palavras, a otimização é feita minimizando a expressão

$$E = E(a_0, x, y, z) \quad (5.1)$$

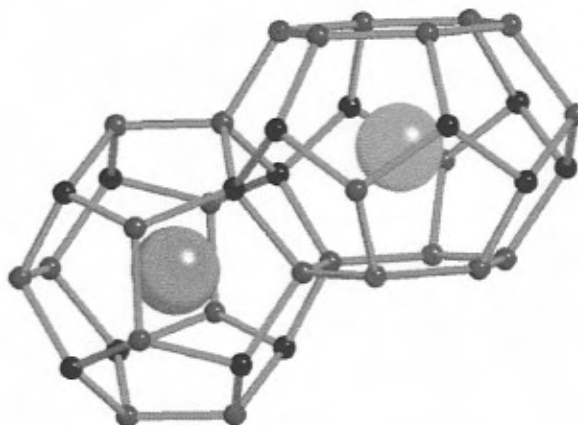


Figura 5.8: Detalhe da estrutura do clatrato de silício do tipo I, Na_8Si_{46} , ilustrando os diferentes sítios ocupados pelos átomos de silício - Si(1), sítio 6c: azul escuro; Si(2), sítio 16i: preto; Si(3), sítio 24k: vermelho; - e sódio, Na(1), sítio 2a: azul; Na(2), sítio 6d: verde.

Duas estratégias de minimização foram empregadas neste trabalho: o algoritmo de gradientes conjugados de Polak-Ribiere [324] e o algoritmo de minimização simples sequencial. O primeiro é considerado um dos algoritmos mais eficientes na busca pelo ponto de mínimo de uma função. No entanto, grande parte desta eficiência é perdida na implementação deste algoritmo com o programa CRYSTAL95, uma vez que este não permite o cálculo analítico das derivadas da energia. Assim, em cada ponto do espaço de parâmetros visitado durante a minimização, o gradiente precisa ser calculado numericamente, por meio de diferenças finitas, o que aumenta significativamente o tempo de computação necessário para convergir ao

overlap é particularmente crítico para a convergência do procedimento de campo auto-consistente, por isso a tolerância mais estrita. Veja as Refs. [127, 128] para maiores detalhes.

Tabela 5.4: *Parâmetros estruturais dos clatratos de carbono e silício, tal como obtidos minimizando a expressão (5.1), a nível HF-LCCO, com funções de base 6-21G para carbono e silício.*

Composto	Método	$a_0(\text{Å})$	$16i(x,x,x) - x$	$24k(0,y,z) - y$	$24k(0,y,z) - z$
C_{46}	Polak-Ribiere	6.700	0.1845	0.3055	0.1190
Na_8C_{46}	Sequencial	6.967	0.1876	0.3049	0.1245
$Na_2Ba_6C_{46}$	Polak-Ribiere	7.655	0.1878	0.2973	0.1589
Si_{46}	Sequencial	10.406	0.1839	0.3070	0.1176
Na_8Si_{46}	-	10.386	0.183	0.31	0.116

ponto de mínimo. Em consequência disto, algumas estruturas foram otimizadas por meio de minimização simples sequencial, na qual cada parâmetro é minimizado individualmente, em seqüência. Devido ao alto custo computacional, cada parâmetro foi otimizado apenas uma vez. Isto não chega a constituir um grande problema, pois a curvatura da hipersuperfície de energia, definida pela expressão (5.1), é bastante acentuada próximo do ponto de mínimo, em função da rigidez do *framework* covalente de Si/C dos clatratos. Desta forma, pequenas variações nos parâmetros que definem as posições atômicas implicam em grandes variações de energia, o que facilita a localização do ponto de mínima energia.

Novamente, devido ao alto custo computacional envolvido no cálculo da energia total dos compostos de clatrato de silício e carbono, a otimização dos parâmetros livres dos sítios 16i (x,x,x) e 24k (0,y,z) foi feita empregando funções de base 6-21G para os átomos de C/Si. A base 6-21G* foi usada apenas ao final, com as posições atômicas já otimizadas, para o cálculo da equação de estado destes compostos. A utilização de uma base mais simples para a otimização da geometria e, posteriormente, de uma base mais completa para o cálculo da energia de formação, é um procedimento comum, empregado freqüentemente em cálculos moleculares [325]. O número e o índice das integrais bieletrônicas que deveriam ser calculadas explicitamente ao longo de todo o processo de minimização da energia foi mantido fixo desde o princípio, para cada composto estudado, de modo a reduzir o ruído numérico [127]. Os resultados obtidos a partir deste procedimento encontram-se resumidos na Tabela 5.4. No caso do clatrato Na_8Si_{46} , apenas o parâmetro de rede foi otimizado *ab initio*. As posições atômicas foram mantidas fixas e iguais aos valores fornecidos por Kasper, Hagemmuller, Pouchard e Cros [15, 16].

Uma vez concluída esta etapa, mantendo fixas as posições atômicas de equilíbrio, a energia total dos clatratos foi calculada, variando o volume da cela unitária. O resultado obtido, na forma de um conjunto de dados de energia *versus* volume, foi utilizado para o ajuste da equação de estado de Murnaghan, na forma integrada,

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) + \frac{B_0 V_0}{B'_0 (B'_0 - 1)} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} - 1 \right] \quad (5.2)$$

Na expressão acima, E_0 representa a energia de equilíbrio, a $P=0$. Todas as outras variáveis mantêm o mesmo significado já definido no Capítulo 2.

A Tabela 5.5 apresenta uma comparação entre os valores obtidos a partir do ajuste da expressão (5.2) aos dados de E versus V , quando se utilizam funções de base 6-21G e 6-21G* para carbono e silício. A maior diferença entre os valores do parâmetro de rede, calculado com as funções de base Si/C 6-21G, por minimização da expressão (5.1), Tabela 5.4, ou pelo ajuste da equação (5.2), Tabela 5.5, é observada para o clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, e é de apenas 0.4%. Este resultado atesta a adequação da equação de estado de Murnaghan na representação da dependência $E(V)$ e, principalmente, a consistência do procedimento de cálculo empregado neste trabalho.

Há outros graus de liberdade, além do parâmetro de rede, mediante os quais a estrutura de clatrato pode relaxar quando submetida a altas pressões. Mantendo invariáveis o grupo espacial de simetria e os sítios atômicos ocupados, restam ainda, como graus de liberdade do sistema, os parâmetros x , y e z , da expressão (5.1). Estes foram mantidos constantes no cálculo dos parâmetros da equação de estado (5.2) dos clatratos de silício e carbono, devido à restrição impostas pelo alto custo computacional destes cálculos de primeiros princípios.

Tabela 5.5: Comparação entre os parâmetros da equação de estado de Murnaghan (com excessão da energia E_0), obtidos a nível HF-LCCO, com funções de base 6-21G e 6-21G* para carbono e silício. Nos ajustes da expressão (5.2), B'_0 foi mantido fixo e igual a 4. Os valores cotados nas colunas sob $\Delta(\%)$ correspondem à diferença percentual entre o valor calculado e o experimental (ver Tabela 5.6).

Composto	6-21G				6-21G*			
	$a_0(\text{Å})$	$\Delta(\%)$	$B_0(\text{GPa})$	$\Delta(\%)$	$a_0(\text{Å})$	$\Delta(\%)$	$B_0(\text{GPa})$	$\Delta(\%)$
C_2	3.5737	0.18	454	1.8	3.5695	0.07	467	4.7
C_{46}	6.7029	-	409	-	6.6914	-	425	-
Na_8C_{46}	6.9782	-	358	-	6.9588	-	378	-
$\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$	7.6227	-	245	-	-	-	-	-
Si_2	5.5695	2.6	91	-7.0	5.4919	1.1	109	11
Si_{46}	10.406	-	82	-	10.2706	-	96	-
$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$	10.3867	1.9	88	-25	10.2599	0.68	101	-14

A Tabela 5.6 apresenta os valores experimentais para o parâmetro de rede e módulo volumétrico (quando disponíveis) dos compostos estudados neste trabalho. Esta Tabela também apresenta o valor de B_0 estimado a partir de uma correlação empírica entre o módulo

volumétrico e a distância interatômica média, em compostos com coordenação tetraédrica, proposta por Cohen [329].

Tabela 5.6: Valores experimentais para o parâmetro de rede e módulo volumétrico dos compostos de carbono e silício com estrutura de clatrato, e módulo volumétrico estimado a partir da relação proposta por Cohen [329]. Para as distâncias interatômicas foram tomados os valores médios $\langle Si-Si \rangle$ e $\langle C-C \rangle$, fornecidos nas Tabelas 5.7 e 5.8. Os valores experimentais para o clatrato Na_8Si_{46} foram obtidos neste trabalho.

Composto	Cohen B_0 (GPa)	experimental	
		a_0 (Å)	B_0 (GPa)
C_2	430	3.5671 [326]	446 [326]
C_{46}	419	-	-
Na_8C_{46}	371	-	-
$Na_2Ba_6C_{46}$	271	-	-
Si_2	99	5.4307 [327]	97.9 [328]
Si_{46}	93	-	-
Na_8Si_{46}	94	10.1949	117

As Figuras 5.9 a 5.13 apresentam uma comparação, na mesma escala, entre as estruturas de clatrato determinadas experimentalmente (quando disponíveis) e as estruturas obtidas por minimização da expressão (5.1), com funções de base C/Si 6-21G (para a otimização dos parâmetros livres dos sítios 16i (x,x,x) e 24k (0,y,z)) e C/Si 6-21G* (para otimização do parâmetro de rede e ajuste da expressão (5.2)). Estas Figuras serão comentadas adiante, em conjunto com a análise das distâncias e ângulos interatômicos e a distribuição de carga eletrônica.

O parâmetro de rede (a_0) obtido com funções de base 6-21G* é sistematicamente menor e mais próximo do valor experimental, quando comparado ao resultado obtido com a base 6-21G. Este comportamento já havia sido referido em estudos anteriores com sólidos cristalinos, bem como em cálculos de moléculas, onde a inclusão de orbitais d geralmente resulta em comprimentos de ligação menores [330]. O valor obtido para B_0 apresenta tendência oposta: o resultado obtido com a base C/Si 6-21G* é sistematicamente maior e, na média, mais afastado do valor experimental. É razoável que o valor obtido para B_0 com a base 6-21G* seja maior do que aquele obtido com a base 6-21G, pois o volume de equilíbrio 6-21G* é menor e o módulo volumétrico escala com V^{-n} ($n \approx 4/3$) [331]. O que chama atenção é o fato de que o valor obtido para B_0 , com as funções de base C/Si 6-21G, é mais próximo do resultado experimental do que aquele obtido com a inclusão de uma função de polarização. O mesmo já havia sido observado no estudo de Orlando *et al.* de uma série de compostos cúbicos com coordenação tetraédrica [330].

O resultado obtido dos cálculos de primeiros princípios, bem como a estimativa baseada

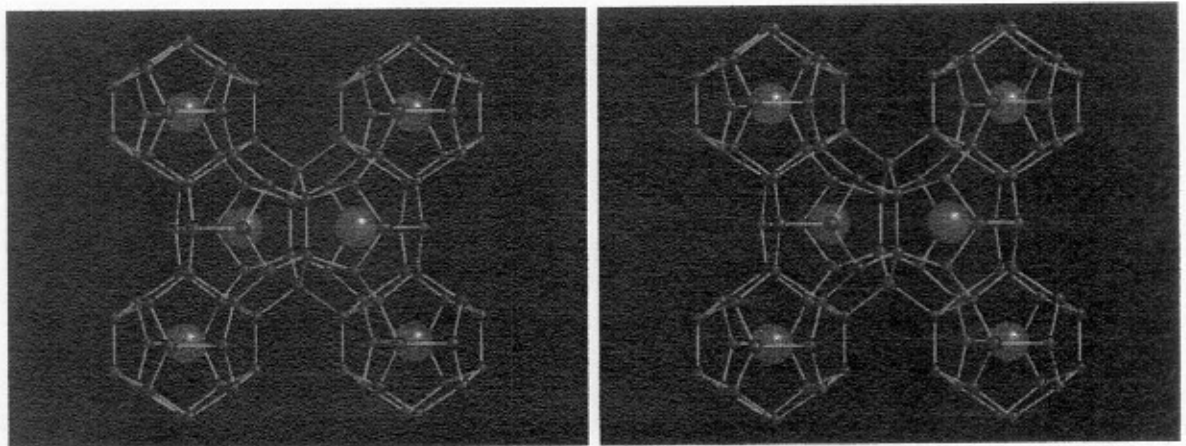


Figura 5.9: Comparação entre a estrutura experimental do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (esquerda) e a obtida a nível HF-LCCO (direita).

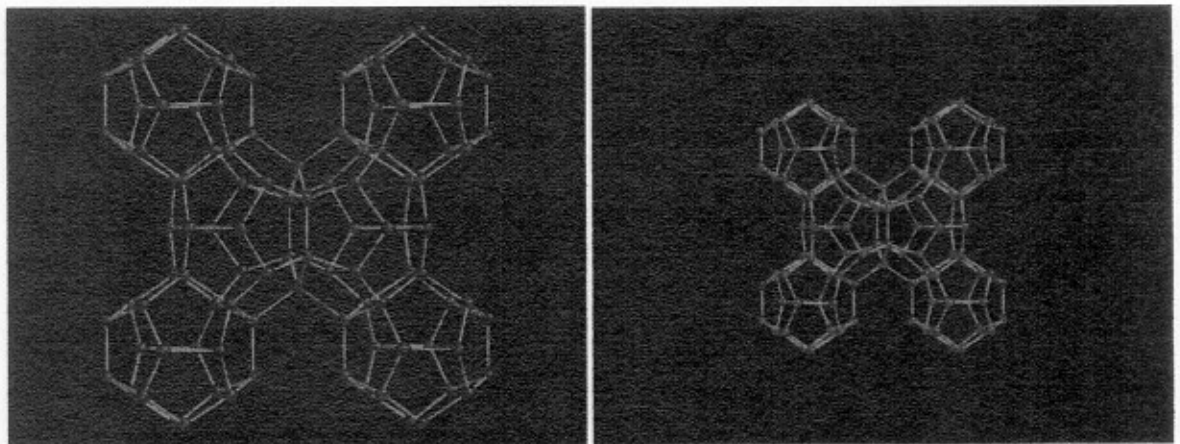


Figura 5.10: Comparação entre as estruturas do Si_{46} (esquerda) e C_{46} (direita), tal como obtidas minimizando a expressão (5.1). Observe a grande redução de volume quando o silício é substituído por carbono.

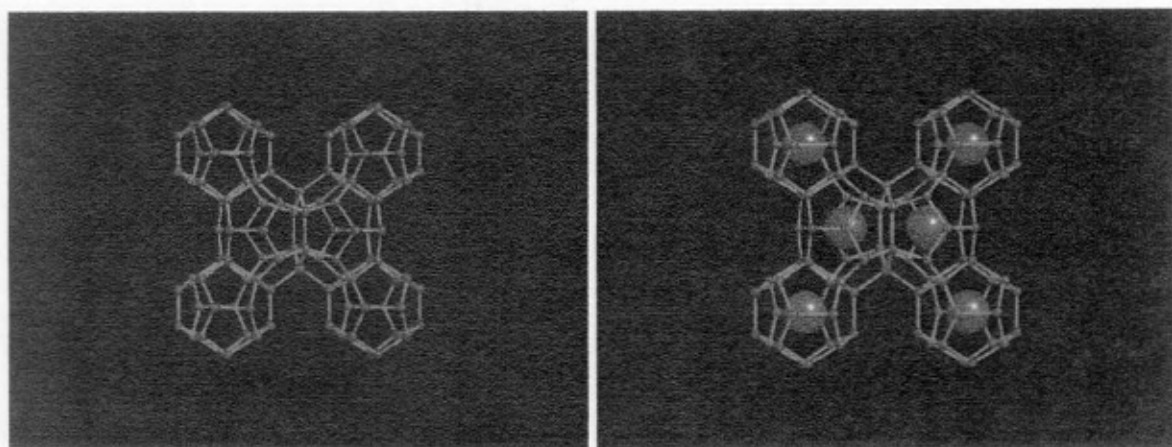


Figura 5.11: Comparação entre as estruturas do C_{46} (esquerda) e do clatrato Na_8C_{46} (direita), ambas obtidas a nível HF-LCCO. Em particular, observe o aumento de volume devido à pressão química exercida pelo sódio no interior das cavidades do clatrato.

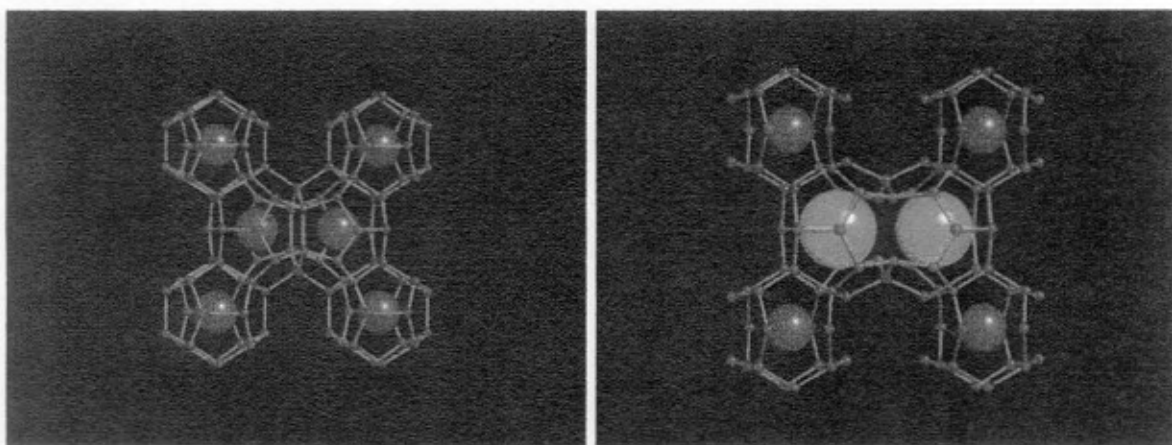


Figura 5.12: Comparação entre as estruturas dos clatratos Na_8C_{46} (esquerda) e $Na_2Ba_6C_{46}$ (direita), obtidas a nível HF-LCCO. Observe como a inserção de bário no sítio 6d provoca uma grande expansão da rede hospedeira, com quebra de ligações C-C.

na expressão empírica de Cohen [329], ambos sugerem que o valor experimental obtido a partir das medidas de difração de raios X por dispersão em energia, na DAC, para o módulo volumétrico do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $B_0=117\pm 3$ GPa, é superestimado. Novas medidas, conduzidas com amostras de melhor qualidade, deverão ser efetuadas, de modo a esclarecer esta questão.

As Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam uma compilação das distâncias e ângulos entre os primeiros vizinhos dos clatratos estudados neste trabalho. Os valores foram calculados tendo por base o parâmetro de rede obtido com funções de base C/Si 6-21G*. As posições atômicas foram otimizadas com funções de base C/Si 6-21G, como consta da Tabela 5.4. As distâncias e ângulos interatômicos apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8 encontram-se representados graficamente nas Figs. 5.14 e 5.15.

A distância média $\langle\text{Si-Si}\rangle$ na estrutura do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, otimizada a nível HF-LCCO, é cerca de 0.72% maior que o valor experimental. De acordo com nossos resultados, não há diferença significativa entre o valor calculado $\langle\text{Si-Si}\rangle$ no clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ e na estrutura hipotética, Si_{46} . A variação (em módulo) do parâmetro de rede do Si_{46} com a inserção de sódio, 0.1%, é igualmente insignificante. Isto se explica, quando se considera que o raio iônico do sódio é da mesma ordem do “raio livre” das cavidades do clatrato. O raio livre das cavidades Si_{20} do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ é igual a $r_{\text{Si}_{20}}=d_{\text{Na}(1)-\text{Si}(2)}-r_{\text{Si}}=2.08$ Å, onde r_{Si} é igual à metade da distância média $\langle\text{Si-Si}\rangle$. Por sua vez, o raio livre das cavidades Si_{24} é igual a 2.24 Å. O raio iônico varia com a coordenação do cátion [18]. No caso do sódio, o raio iônico varia, de forma aproximadamente linear, de 0.99 Å a 1.39 Å, quando o número de coordenação aumenta de 4 para 12. Extrapolado para coordenação 20 e 24, o raio iônico do Na^+ assume os valores 1.82 Å e 2.04 Å, respectivamente 12% e 9% menores que os raios livres das cavidades Si_{20} e Si_{24} . Observe que o cálculo do raio livre das cavidades do clatrato foi feito usando a menor distância Na-Si entre os átomos que formam cada cavidade, o que significa que, em determinadas direções, o assim chamado raio livre da cavidade é ainda maior. O resultado obtido está de acordo com os valores relativamente elevados para o fator de deslocamento atômico dos átomos de sódio, na estrutura do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ ($B_{\text{Na}(1)}=2.5$ Å² e $B_{\text{Na}(2)}=3.6$ Å² [314]).

A partir dos dados da Tabela 5.4 é possível simular o padrão de difração de raios X dos compostos estudados neste trabalho. Este procedimento tem por finalidade fornecer subsídios que auxiliem na eventual identificação destes compostos (alguns deles puramente hipotéticos) entre os produtos de uma eventual tentativa de síntese. Os difratogramas simulados dos clatratos $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, Si_{46} , C_{46} e Na_8C_{46} são representados na Fig. 5.16.

Se, por um lado a inserção de sódio não provoca grandes alterações na estrutura do Si_{46} , o mesmo não pode se dizer do C_{46} . Neste último, a inserção de sódio, formando Na_8C_{46} , aumenta a distância média $\langle\text{C-C}\rangle$ em 3.5% e o parâmetro de rede em 4.0%. Esta distorção da estrutura do Na_8C_{46} é tal que a distância média $\langle\text{C-C}\rangle$ torna-se 4.3% maior que no C_2 , fazendo a energia de formação deste clatrato significativamente mais positiva que a do

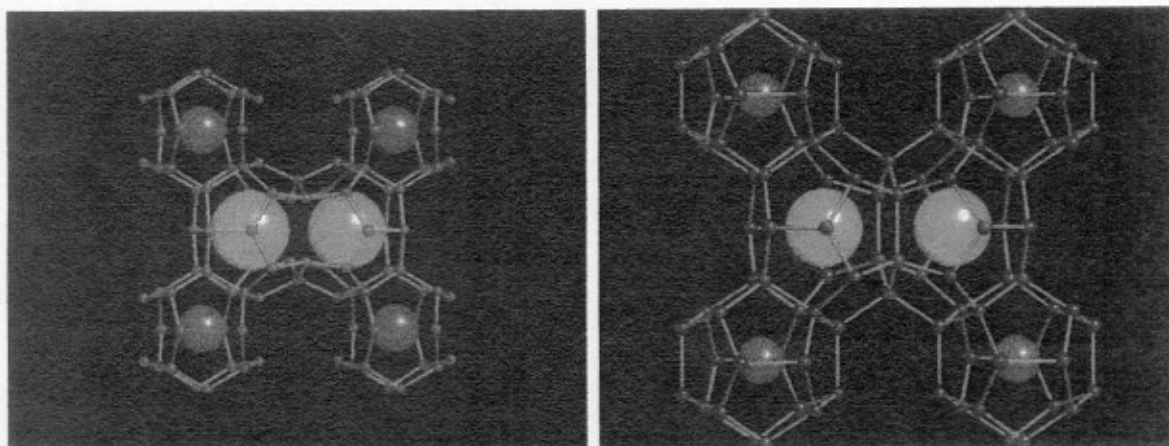


Figura 5.13: Comparação entre as estruturas dos clatratos $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$ (esquerda), obtida a nível HF-LCCO, e a estrutura (experimental) do $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$ (direita). O maior comprimento de ligação Si-Si permite acomodar o bário no sítio 6d sem grande variação de volume ou quebra de ligações.

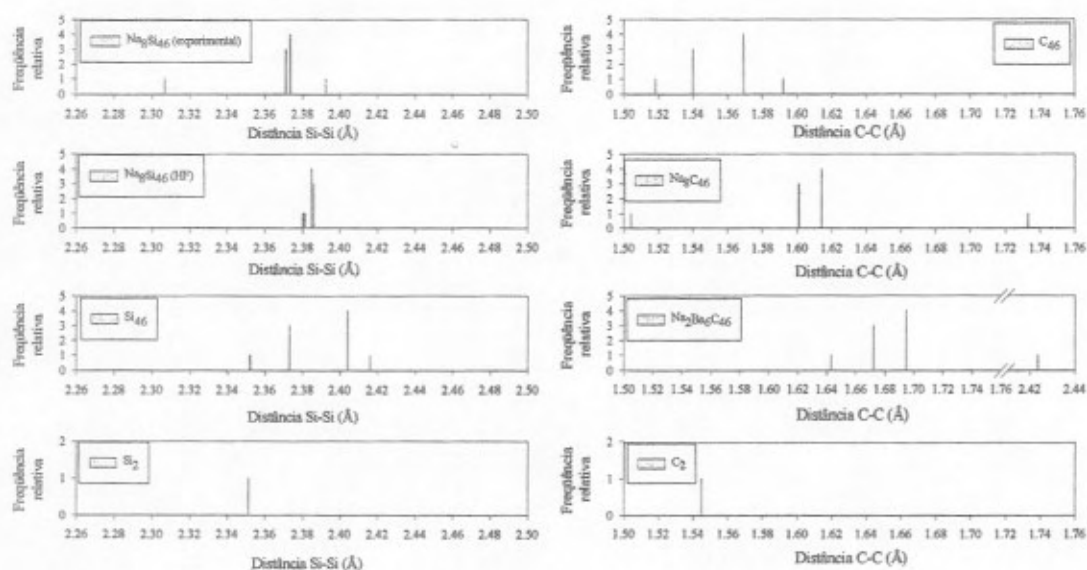


Figura 5.14: Representação gráfica das distâncias interatômicas Si-Si e C-C nos clatratos de silício e carbono e nas fases Si_2 e C_2 , silício e carbono com estrutura de diamante.

Tabela 5.7: Distâncias e ângulos interatômicos dos clatratos de silício $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (experimental [314] e teórico) e Si_{46} , tal como obtidos a partir das estruturas otimizadas a nível HF-LCCO (veja o texto para detalhes). Por comparação, a distância experimental Si-Si no silício diamante é 2.3516Å.

Distância $A - B$ (Å)	Frequência relativa	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (exp.)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (HF)	Si_{46}
Si(1)-Si(3)	4	2.373	2.385	2.404
Si(2)-Si(2)	1	2.307	2.381	2.352
Si(2)-Si(3)	3	2.371	2.386	2.373
Si(3)-Si(3)	1	2.392	2.380	2.416
$\langle \text{Si} - \text{Si} \rangle$		2.367	2.384	2.389
Na(1)-Si(2)	8	3.262	3.252	
Na(1)-Si(3)	12	3.369	3.396	
$\langle \text{Na}(1) - \text{Si} \rangle$		3.326	3.338	
Na(2)-Si(1)	4	3.606	3.627	
Na(2)-Si(2)	8	3.786	3.818	
Na(2)-Si(3)	4	3.949	3.988	
Na(2)-Si(3)	8	3.425	3.434	
$\langle \text{Na}(2) - \text{Si} \rangle$		3.663	3.686	
Ângulo \widehat{ABC} (°)	Frequência relativa	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (exp.)	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (HF)	Si_{46}
Si(3)-Si(1)-Si(3)	2	110.5	109.6	111.1
Si(3)-Si(1)-Si(3)	4	109.0	109.4	108.7
Si(2)-Si(2)-Si(3)	3	108.5	107.8	108.5
Si(3)-Si(2)-Si(3)	3	110.4	111.1	110.4
Si(2)-Si(3)-Si(2)	1	105.2	103.8	105.5
Si(2)-Si(3)-Si(1)	2	105.9	106.3	106.1
Si(2)-Si(3)-Si(3)	2	106.9	106.7	106.7
Si(1)-Si(3)-Si(3)	1	124.8	125.2	124.4
$\langle \text{Si} - \text{Si} - \text{Si} \rangle$		109.4	109.4	109.4

Tabela 5.8: Distâncias e ângulos interatômicos dos clatratos de carbono C_{46} , Na_8C_{46} e $Na_2Ba_6C_{46}$, tal como obtidos a partir das estruturas otimizadas a nível HF-LCCO (veja o texto para detalhes). Por comparação, a distância experimental C-C no carbono diamante é 1.5446Å.

Distância A – B (Å)	Frequência relativa	C_{46}	Na_8C_{46}	$Na_2Ba_6C_{46}$
C(1)-C(3)	4	1.569	1.614	1.695
C(2)-C(2)	1	1.518	1.504	1.643
C(2)-C(3)	3	1.540	1.601	1.672
C(3)-C(3)	1	1.592	1.733	2.423
$\langle C-C \rangle$		1.556	1.611	1.762
Na(1)-C(2)	8		2.261	2.480
Na(1)-C(3)	12		2.292	2.570
$\langle Na(1)-C \rangle$			2.280	2.534
Na(2)/Ba-C(1)	4		2.460	2.696
Na(2)/Ba-C(2)	8		2.573	2.818
Na(2)/Ba-C(3)	4		2.641	2.626
Na(2)/Ba-C(3)	8		2.371	2.737
$\langle Na(2)/Ba-C \rangle$			2.498	2.739
Ângulo \widehat{ABC} (°)	Frequência relativa	C_{46}	Na_8C_{46}	$Na_2Ba_6C_{46}$
C(3)-C(1)-C(3)	2	112.1	114.5	131.6
C(3)-C(1)-C(3)	4	108.2	107.0	99.67
C(2)-C(2)-C(3)	3	108.9	109.6	106.4
C(3)-C(2)-C(3)	3	110.1	109.4	112.4
C(2)-C(3)-C(2)	1	106.6	109.2	117.8
C(2)-C(3)-C(1)	2	106.1	106.3	113.7
C(2)-C(3)-C(3)	2	106.5	105.9	97.57
C(1)-C(3)-C(3)	1	124.0	122.8	114.2
$\langle C-C-C \rangle$		109.4	109.5	109.6

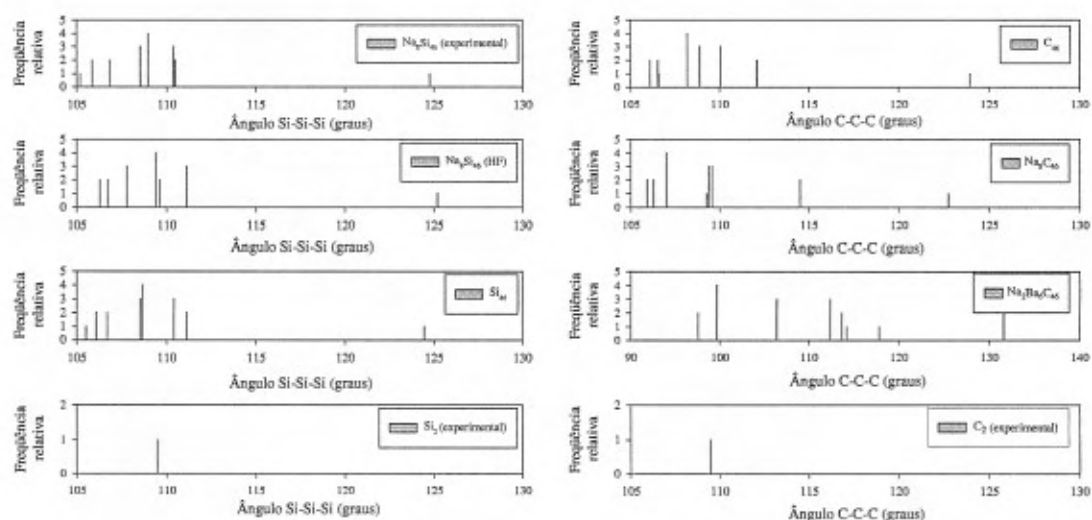


Figura 5.15: Representação gráfica dos ângulos interatômicos Si-Si-Si e C-C-C nos clatratos de silício e carbono e nas fases Si_2 e C_2 , silício e carbono com estrutura de diamante.

carbono diamante, como se verá adiante.

No clatrato de carbono Na_8C_{46} , o raio livre das cavidades é $r_{C_{20}}=1.45\text{\AA}$ e $r_{C_{24}}=1.56\text{\AA}$. Isto significa que, nesta estrutura, os átomos de sódio encontram-se sob compressão. De fato, se tomarmos a equação de Murnaghan para o C_{46} e o submetermos a uma expansão igual àquela que se observa quando da inserção de sódio ($C_{46}+8Na\rightarrow Na_8C_{46}$), resulta que a pressão química exercida pelos átomos de sódio sobre o *framework* C_{46} (isto é, de dentro para fora) é de, aproximadamente, 40 GPa. Esta é, por conseguinte, a pressão à qual os átomos de sódio encontram-se submetidos no interior das cavidades do Na_8C_{46} e o motivo pelo qual seu raio iônico encontra-se substancialmente reduzido neste composto hipotético.

O espaço relativamente pequeno no interior das cavidades do clatrato Na_8C_{46} deve reduzir sensivelmente o parâmetro de deslocamento atômico do sódio. Por conseguinte, o espalhamento de fônons térmicos (pela interação com os átomos de sódio movendo-se incoerentemente no interior das cavidades) será menos efetivo, e este composto hipotético provavelmente apresentaria uma condutividade térmica mais elevada que a dos clatratos de silício e sódio. Se, por um lado, a maior condutividade térmica diminui a figura de mérito termoelétrica do clatrato Na_8C_{46} , esta propriedade, aliada à alta dureza esperada para este composto, faria dele um excelente candidato para aplicações em ferramentas de corte e em dissipadores de calor.

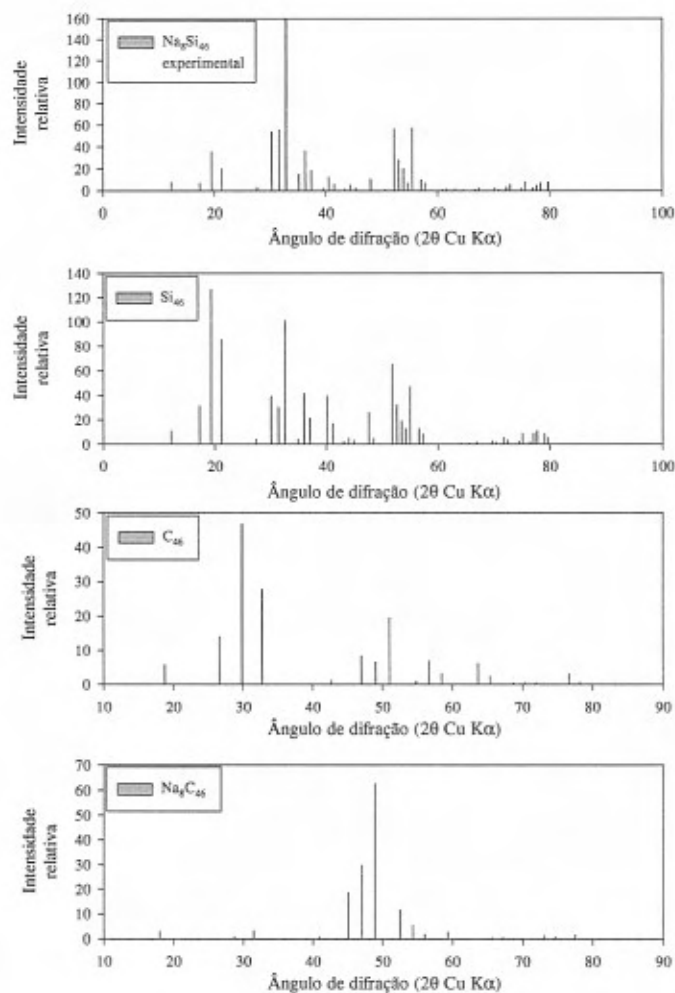


Figura 5.16: Difratogramas de raios X dos clatratos $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, Si_{46} , C_{46} e Na_8C_{46} , simulados a partir dos dados estruturais (parâmetro de rede e posições atômicas) otimizados a nível HF-LCCO (com excessão do difratograma do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, no topo da figura, que foi simulado a partir de dados experimentais [15, 16]). Com excessão do primeiro difratograma, os fatores de deslocamento atômico foram tomados iguais a 1.0 \AA^2 e 3.0 \AA^2 para os átomos de silício e sódio, respectivamente.

Considerando que, dentre as estruturas conhecidas, a estrutura de diamante é a fase cristalina de equilíbrio do C/Si tetraedricamente coordenado, resulta que a diferença do comprimento de ligação médio $\langle C-C \rangle$ e $\langle Si-Si \rangle$, em relação ao valor observado no C/Si diamante, pode ser tomado como um parâmetro indicador da estabilidade relativa dos compostos com estrutura de clatrato. De fato, uma breve inspeção das Tabelas 5.7 e 5.8 revela que a distância $\langle Si-Si \rangle$ aumenta na seqüência $Si_2 \langle Na_8Si_{46} \rangle \langle Si_{46}$ e a distância $\langle C-C \rangle$ segue $C_2 \langle C_{46} \rangle \langle Na_8C_{46} \rangle \langle Na_2Ba_6C_{46}$. Em ambos os casos, as seqüências coincidem com a série crescente de energia de formação por átomo de C/Si.

Como dito anteriormente, a energia de formação das estruturas otimizadas dos clatratos foi calculada tomando como base o parâmetro de rede otimizado a nível HF-LCCO, usando funções de base C/Si 6-21G*. Neste cálculo em particular, as tolerâncias foram muito mais estritas quanto ao limiar para a inclusão explícita das integrais bieletrônicas que formam os elementos da matriz de Fock (veja discussão anterior relativa aos parâmetros do programa CRYSTAL95). As energias de formação, compiladas na Tabela 5.9, correspondem à energia total HF, corrigida *a posteriori* para a inclusão de correlação eletrônica (com a aplicação do funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof, dentro da aproximação do gradiente generalizado [332]) e subtraída da energia dos átomos individuais (calculada de acordo com os mesmos critérios). De acordo com a literatura, a correção *a posteriori* da energia HF pode levar a resultados mais próximos dos valores experimentais do que aqueles obtidos a nível DFT (da sigla inglesa para Teoria do Funcional Densidade), ao menos para os funcionais de troca-correlação atualmente disponíveis [130, 330]. Isto se deve, ao menos em parte, ao tratamento exato do termo de troca dentro da aproximação de HF. Como se observa na Tabela 5.9, os resultados obtidos com este procedimento para a energia de formação do carbono e do silício diamante estão em excelente acordo com os valores experimentais, corrigidos para o limite atômico. A Fig. 5.17 representa a equação de estado de Murnaghan, de acordo com os parâmetros contidos na Tabela 5.9 para os compostos de carbono e silício com estrutura de clatrato e diamante.

A relação entre a pressão aplicada e o volume por átomo de carbono e silício pode ser calculada, no limite atômico, mediante a expressão (2.7). A dependência com a pressão do volume por átomo nos clatratos de silício e carbono, assim obtida, encontra-se representada na Fig. 5.18.

A Tabela 5.10 apresenta uma comparação sucinta entre os resultados obtidos neste trabalho para os clatratos Si_{46} e C_{46} e alguns valores obtidos da literatura. Não há, segundo é do nosso conhecimento, resultados similares publicados na literatura para os outros clatratos que foram objeto de estudo neste trabalho. Há uma boa concordância entre os nossos resultados e os valores da literatura para a densidade relativa e o módulo volumétrico do Si_{46} . Entretanto, nosso valor para a energia de formação, relativa ao Si diamante, é cerca de duas vezes maior do que as estimativas anteriores. Os valores reportados na literatura, no entanto, foram obtidos em cálculos empregando potenciais parametrizados ou na aproximação *tight-*

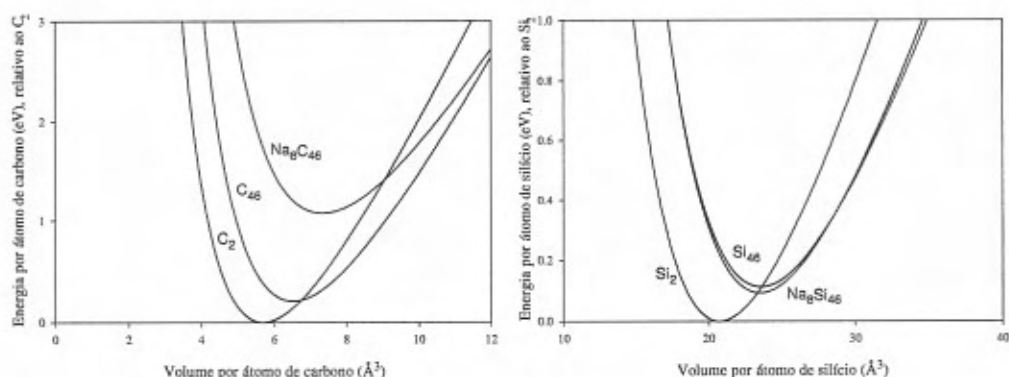


Figura 5.17: Representação da equação de estado de Murnaghan dos clatratos de carbono (à esquerda) e silício (à direita) e, também, do carbono e silício com estrutura de diamante.

binding. Como comentado acima, a inclusão *a posteriori* dos efeitos da correlação eletrônica à energia HF, geralmente leva a resultados muito próximos dos valores experimentais (veja, por exemplo, a comparação dos nossos resultados com os valores experimentais para a energia de formação das fases C/Si diamante, na Tabela 5.9 e, também, as referências [130,330]). Por tudo isto, somos levados a crer que o nosso valor para a energia de formação da fase hipotética Si_{46} é mais adequado que os valores anteriormente propostos na literatura.

Já no caso do clatrato C_{46} , tanto a energia de formação quanto a densidade, relativas ao carbono diamante, são comparáveis aos resultados da literatura, enquanto que o nosso B_0 é cerca de 15% maior que os valores obtidos por Benedek e Saito. Isto não é surpreendente, uma vez que a aproximação de Hartree-Fock geralmente fornece valores superestimados para o módulo volumétrico de sólidos.

A expansão provocada pela inserção de sódio no Na_8C_{46} é tal que aumenta a distância C(3)-C(3) em 8.8% (relativo ao C_{46}), quase ao ponto de romper esta ligação. Esta quase ruptura da ligação C-C fica evidente, na comparação entre os mapas de densidade eletrônica diferencial dos clatratos C_{46} e Na_8C_{46} , representados na Figs. 5.19 e 5.20, respectivamente. Quando parte do sódio é substituído por bário, como no clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, a distância C(3)-C(3) aumenta para 2.243 Å, muito acima da distância de equilíbrio na estrutura de diamante, 1.5446 Å e 52% acima do valor calculado para o C_{46} . No clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, a cavidade C_{24} é aberta, com o rompimento da ligação C(3)-C(3) (veja Figs. 5.12 e 5.13). Disto resulta uma *dangling bond* em cada carbono C(3), o que torna a estrutura quimicamente instável frente a combinações com outras espécies químicas e/ou rearranjos do *framework* de

Tabela 5.9: Energia de formação e demais parâmetros da equação de estado de Murnaghan para os clatratos de carbono e silício, e sua comparação com Si/C diamante. Resultados obtidos com funções de base Si/C 6-21G*. As energias de formação por átomo de C/Si foram corrigidas, a posteriori, para a inclusão do efeito da correlação eletrônica. Os valores sob a coluna $\Delta(\%)$ correspondem à diferença percentual entre o valor calculado da energia de formação e o valor experimental, corrigido para o limite atômico [330], que está representado na última coluna. A comparação entre os valores calculados de V_0 (em termos do parâmetro de rede) e B_0 , e os resultados experimentais, pode ser vista na Tabela 5.5.

Composto	$V_0(\text{\AA}^3/\text{átomo})$	$B_0(\text{GPa})$	E_0 (eV/átomo)	$\Delta(\%)$	E_0 (eV/átomo)
C_2	5.685	467	-7.526	0.33	-7.551
C_{46}	6.513	425	-7.316	-	
Na_8C_{46}	7.326	378	-6.449	-	
Si_2	20.70	109	-4.735	-0.86	-4.694
Si_{46}	23.55	96	-4.622	-	
Na_8Si_{46}	23.48	101	-4.642	-	

Tabela 5.10: Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho para a energia de formação e densidade dos clatratos Si_{46} e C_{46} e os valores da literatura. Valores relativos à fase diamante.

Composto	Referência	Energia de formação (eV/átomo)	ρ/ρ_0	$B_0(\text{GPa})$
Si_{46}	este trabalho	0.113	0.850	96
	Adams [301]	0.069	0.855	-
	Menon [304]	0.035	0.877	-
	Kahn [306]	-	0.905	95
	O'Keefe [307]	0.058	0.891	
C_{46}	este trabalho	0.21	0.872	425
	Benedek [302]	0.204	0.863	364
	Saito [285]	-	-	376
	Adams [301]	0.144	0.877	-
	Sekkal [313]	0.152	0.880	303 ($B'_0=7.78$)
	O'Keefe [307]	0.204	0.869	-
	Nesper [299]	0.09	-	-

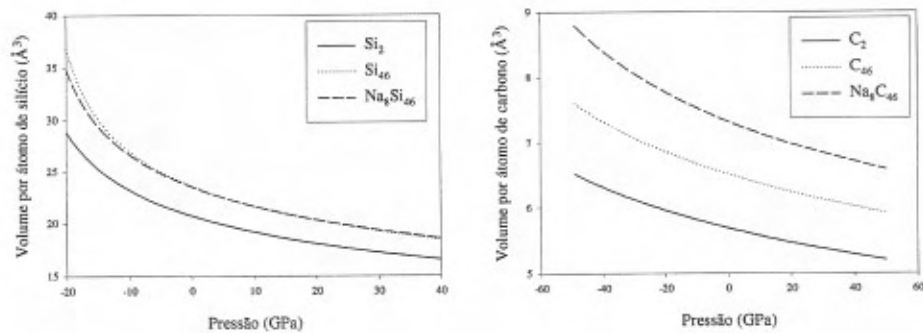


Figura 5.18: Dependência com a pressão do volume por átomo dos clatratos e das fases diamante do carbono e do silício.

carbono. Esta *dangling bond* do carbono C(3) fica evidente no mapa de densidade eletrônica total e diferencial do $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, como ilustram as Figs. 5.21 e 5.22. Como resultado da quebra da ligação C(3)-C(3) neste clatrato, seu módulo volumétrico é muito inferior ao previamente esperado de acordo com a literatura [284]. De fato, ao invés de apresentar um módulo volumétrico cerca de 15% superior ao do diamante, como previamente suposto na literatura, o valor calculado de B_0 para o clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$ é cerca de 54% do valor de B_0 para o carbono diamante, quando ambos são calculados de acordo com os mesmos critérios e funções de base, como consta da Tabela 5.5. Em vista da instabilidade da estrutura do clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, a discussão a respeito de suas propriedades físicas ficará restrita à análise dos mapas de densidade eletrônica e à estimativa de seu módulo volumétrico.

No limite atérmico, a energia livre de Gibbs, $G(P,T)$, é igual à entalpia do sistema, $H(P)$

$$G(P, T = 0) = H(P) = E + PV \quad (5.3)$$

Usando as equações 2.13 e 5.2 para expressar a dependência do volume com a pressão, e da energia do sistema com seu volume, podemos obter uma expressão analítica para a entalpia em função da pressão,

$$H(P) = \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \left[\left(\frac{B'_0}{B_0} P + 1 \right)^{1-1/B'_0} - 1 \right] + E_0 \quad (5.4)$$

Com auxílio desta expressão podemos estudar a estabilidade relativa dos clatratos de carbono e silício, no limite atérmico. A Fig. 5.23 mostra a dependência com a pressão da

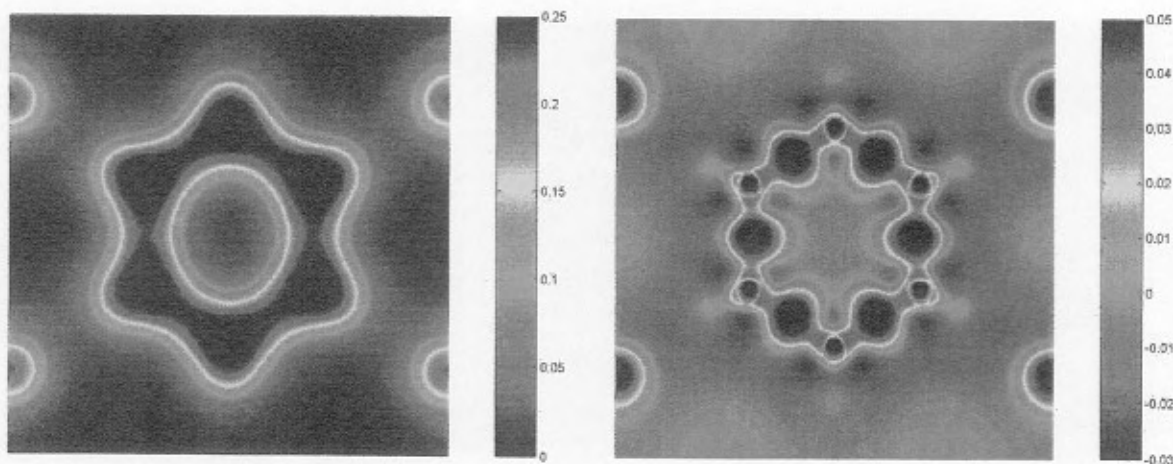


Figura 5.19: Densidade de carga eletrônica total (à esquerda) e diferencial (à direita) do clatrato de carbono C_{46} . A escala de densidade eletrônica está expressa em unidades atômicas.

entalpia dos clatratos de carbono e silício, em comparação com as respectivas estruturas de diamante⁹. A partir da expressão (5.4), podemos obter uma estimativa para a pressão de transição entre as fases de carbono e silício com estrutura de clatrato e diamante. Os resultados deste procedimento encontram-se resumidos na Tabela 5.11. Tanto para os compostos de carbono como para os de silício, a transição da fase diamante \rightarrow clatrato se dá em pressões negativas: -37.3 GPa para $C_2 \rightarrow C_{46}$ e -5.95 GPa para $Si_2 \rightarrow Si_{46}$ ¹⁰. Isto significa que, mesmo à pressão ambiente, há uma razoável força motriz atuando no sentido da transição clatrato \rightarrow diamante.

A estrutura do Si_{46} é, portanto, instável frente à transição para o silício diamante, à pressão ambiente. A inserção de cátions alcalinos, como no clatrato Na_8Si_{46} , diminui ligeiramente a energia interna, em cerca de 0.02 eV por átomo de silício. Desconsiderando o resíduo de sódio resultante de uma eventual transição para a fase Si diamante, a pressão de transição $Na_8Si_{46} \rightarrow Si_2$, no limite atérmico, é de aproximadamente -5.1 GPa. Ainda assim, o composto Na_8Si_{46} pode ser retido metaestavelmente, à pressão ambiente, devido à barreira energética que deve ser vencida para que haja a transição para a fase diamante. Deve-se lembrar da instabilidade demonstrada pelo clatrato de silício Na_8Si_{46} que, quando aquecido a temperaturas moderadas (da ordem de 450 °C), transiciona para a fase silício

⁹Os cálculos foram realizados utilizando os dados da Tabela 5.9. Este esquema misto, que emprega resultados HF para V_0 , B_0 e B'_0 e a energia de equilíbrio, E_0 , corrigida *a posteriori* para a inclusão da correlação eletrônica, já foi empregado com sucesso, por exemplo, em estudos da pressão de decomposição da fase espinélio [333].

¹⁰Para efeito de comparação, Dong, Sankey e Kern [309] obtiveram uma pressão de de -4 GPa para a transição envolvendo o clatrato de silício do tipo II, $Si_2 \rightarrow Si_{136}$.

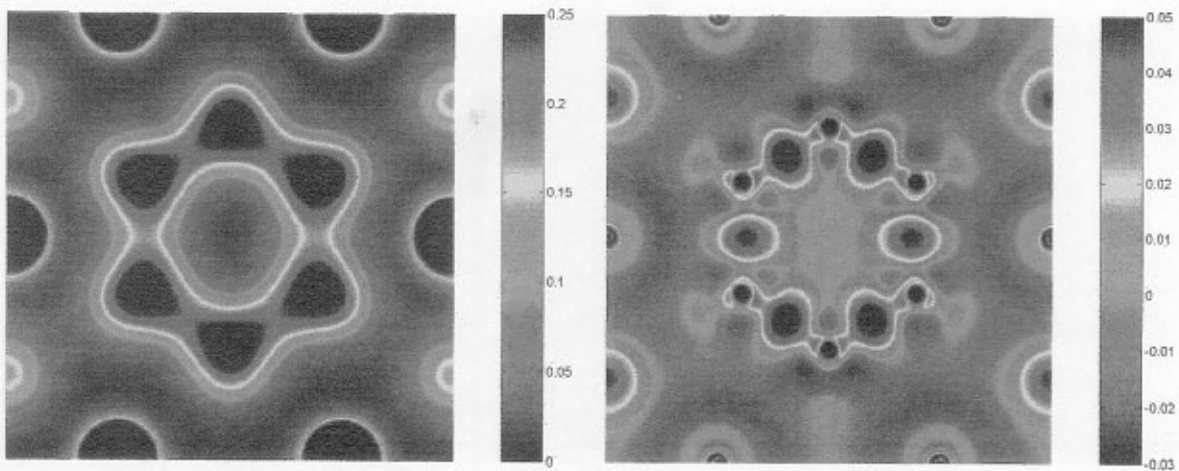


Figura 5.20: Densidade de carga eletrônica total (à esquerda) e diferencial (à direita) do clatrato de carbono Na_8C_{46} . A escala de densidade eletrônica está expressa em unidades atômicas.

Tabela 5.11: Tabela comparativa da pressão de transição clatrato \rightarrow diamante, no limite atômico, para os compostos estudados neste trabalho. P_t representa a pressão de transição, na qual a entalpia (5.4) de ambas as fases se iguala. $V_1(P_t)$ e $V_2(P_t)$ são os volumes por átomo de C/Si das fases clatrato e diamante à pressão P_t , respectivamente e $\Delta H_0^{\text{trans}}$ é a diferença de entalpia entre as fases diamante e clatrato, a $P=0$, no limite atômico.

Composto	P_t (GPa)	$V_1(P_t)$ ($\text{\AA}^3/\text{átomo}$)	$V_2(P_t)$ ($\text{\AA}^3/\text{átomo}$)	$\Delta H_0^{\text{trans}}$ (eV/átomo)
Si_{46}	-5.95	25.29	22.01	-0.113
$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$	-5.10	24.84	21.80	-0.093
C_{46}	-37.3	7.256	6.259	-0.210
Na_8C_{46}	-77.1	11.18	7.447	-1.077

diamante [15, 16].

O limite inferior de concentração de sódio nos clatratos de silício é representado pelo clatrato do tipo II, $\text{Na}_2\text{Si}_{136}$. Um estudo recente demonstrou que este clatrato, quando submetido a altas pressões, à temperatura ambiente, transiciona diretamente para a fase β -Sn do silício (e não para a fase diamante), em torno de 11 GPa [271]. Resultados preliminares sugerem que o clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ igualmente transiciona para a fase β -Sn, em torno de 15 GPa. Pandey *et al.* [334], em um estudo *ab initio* da estrutura e propriedades do silício nas fases diamante e β -Sn, concluíram que a energia desta última, a nível HF-LCCO (com correção *a posteriori* para inclusão da correlação eletrônica, *via* funcional de Perdew-Wang) é 0.6714 eV/átomo de silício maior que a da fase Si diamante. Estes autores obtiveram, para a fase β -Sn, $B_0=121.5$ GPa, $B'_0=3.75$ e $V_0=16.394$ $\text{\AA}^3/\text{átomo}$ de Si. De posse destes dados e dos

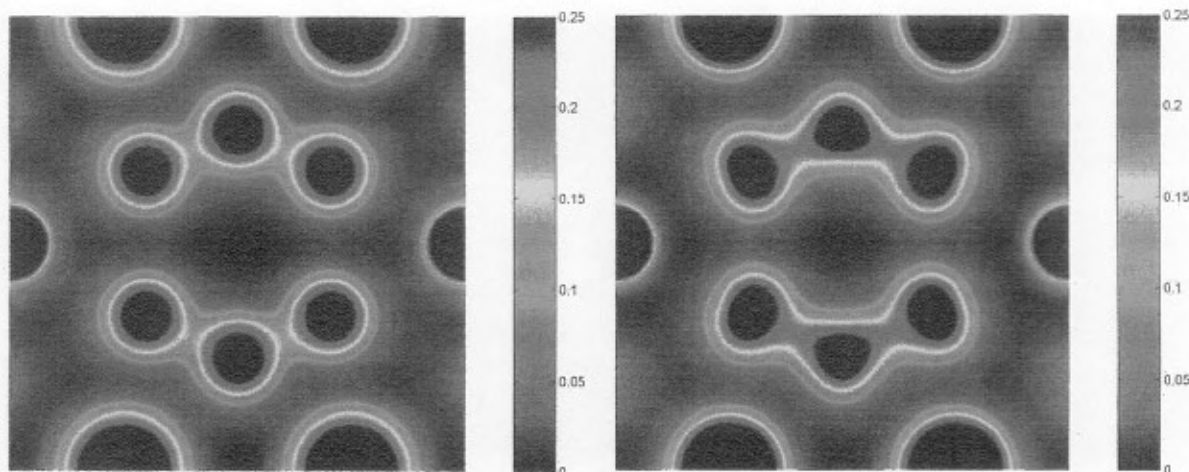


Figura 5.21: Superposição de densidades atômicas (à esquerda) e densidade de carga eletrônica total (à direita) do clatrato $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$. A escala de densidade eletrônica está expressa em unidades atômicas.

resultados da Tabela 5.9, podemos estimar em cerca de 13.6 GPa a pressão de transição $\text{Si}_{46} \rightarrow \text{Si } \beta\text{-Sn}$. Esta previsão está em excelente acordo com os resultados atualmente disponíveis para os clatratos $\text{Na}_2\text{Si}_{136}$ e $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

Aplicando o mesmo procedimento para a transição Si diamante $\rightarrow \beta\text{-Sn}$, obtemos uma pressão de transição de 28 GPa, enquanto que o resultado experimental, à temperatura ambiente, é de 12 GPa. A estimativa da pressão de transição para a fase $\beta\text{-Sn}$ é dificultada, neste caso, pelo fato de que esta transição estrutural é acompanhada de uma mudança de estado semicondutor para metálico, cuja diferença de energia parece não ser corretamente estimada dentro da aproximação HF-PW91 [334]. Já na transição $\text{Si}_{46} \rightarrow \beta\text{-Sn}$, ambas as fases apresentam caráter metálico, o que pode explicar a excelente comparação entre a nossa estimativa para P_t e os resultados experimentais.

De acordo com os resultados teóricos de Dong e Sankey [308], obtidos a nível LDA-DFT¹¹, a entalpia do clatrato de germânio Ge_{46} se iguala à da fase diamante a $P_t = -2.4$ GPa enquanto que a transição diamante $\rightarrow \beta\text{-Sn}$ se dá em torno de 3.2 GPa. Por conseguinte, ao que parece, as pressões de transição aumentam (em módulo) na mesma seqüência em que aumenta a rigidez do *framework* de clatrato, ou seja, na seqüência $\text{Ge} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{C}$.

Adiante, ao final deste Capítulo, discutiremos em que medida nossos resultados para a entalpia de transição clatrato \rightarrow diamante impõe dúvidas sobre a real possibilidade de síntese e retenção metaestável, nas condições ambiente, de compostos de carbono com estrutura de clatrato do tipo I.

¹¹LDA-DFT: sigla inglesa para teoria do funcional densidade dentro da aproximação da densidade local.

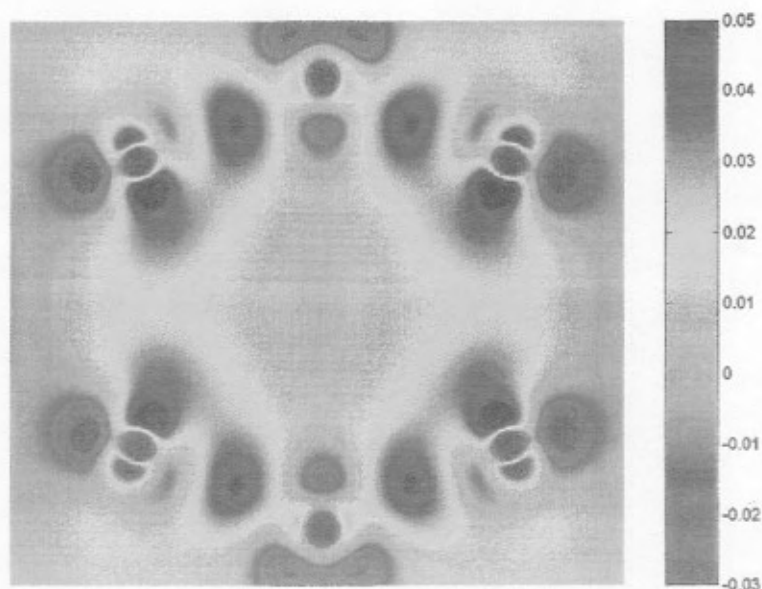


Figura 5.22: Densidade de carga eletrônica diferencial do $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, à pressão ambiente. Observe, em particular, as *dangling bonds* do carbono C(3). A escala de densidade eletrônica está expressa em unidades atômicas.

5.5 Transferência de carga nos clatratos de carbono e silício

A transferência de carga das espécies químicas inseridas para o *framework* covalente dos clatratos de elementos do grupo 14 é um tema recorrente na literatura e, por isso, será discutido brevemente nesta seção. Não é nosso objetivo proceder à uma análise detalhada da estrutura eletrônica dos clatratos de silício e carbono mas, sim, destacar alguns elementos que possam contribuir para uma melhor compreensão de algumas propriedades destes materiais, em particular seu módulo volumétrico, e como ele varia dependendo das particularidades de cada composto.

Estritamente falando, qualquer procedimento que objetive particionar a densidade de carga eletrônica de um sistema poliatômico entre os seus átomos constituintes, seguramente implicará em um certo grau de arbitrariedade. Uma vez formado o sistema poliatômico, os elétrons perdem sua identidade, no sentido em que deixam de estar associados a um átomo em particular e passam a ocupar níveis de energia característicos do sistema físico como um todo. Mesmo com esta ressalva, diversos critérios são comumente empregados para a partição da carga eletrônica entre os átomos que formam o sistema, de modo a propiciar elementos mais ou menos objetivos que facilitem a interpretação dos resultados. Um dos critérios para

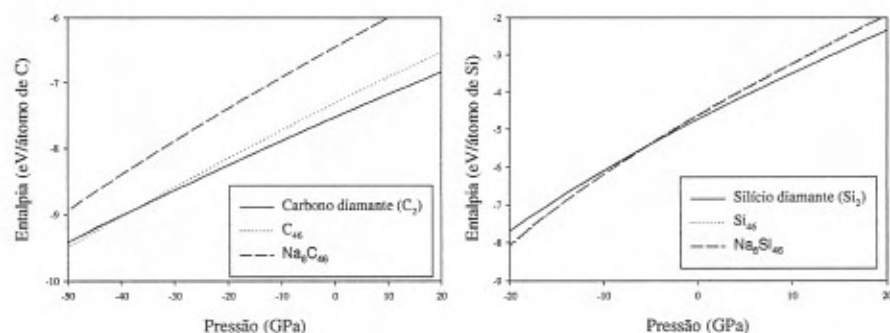


Figura 5.23: Dependência com a pressão da entalpia a $T=0$ K das estruturas de diamante e dos clatratos de carbono (à esquerda) e silício (à direita).

a atribuição da carga efetiva de um átomo, num sistema poliatômico, consiste em somar as integrais, sobre todo o espaço, da densidade eletrônica dos orbitais centrados naquele átomo em particular. A aplicação deste procedimento resulta na chamada carga de Mulliken do átomo [335]. Mantendo em mente a arbitrariedade implícita neste procedimento¹², ele será usado na interpretação da distribuição de carga eletrônica entre os átomos constituintes dos clatratos de carbono e silício estudados neste trabalho.

A Tabela 5.12 apresenta a carga de Mulliken dos átomos constituintes dos clatratos C_{46} , Na_8C_{46} , Si_{46} e Na_8Si_{46} . Estes resultados foram obtidos a partir da função de onda dos sólidos cristalinos, calculada a nível HF-LCCO, com funções de base C/Si 6-21G*.

O principal resultado a se destacar da Tabela 5.12 é a transferência, quase integral, de um elétron do átomo de sódio para o *framework* covalente, seja ele de carbono ou de silício. Esta observação está de acordo com resultados anteriores [274, 305] e também com um trabalho recente, que apontou para semelhante transferência de carga em aglomerados nanométricos de grafite fortemente dopados com lítio [336]. Esta transferência de carga eletrônica se dá principalmente para o orbital *sp* mais externo dos átomos que constituem o *framework* (3*sp* para o carbono e 4*sp* para o silício), tal como se conclui a partir da comparação da população dos orbitais dos clatratos de C/Si na presença e na ausência de sódio.

Estudos anteriores sugerem que a transferência de carga das espécies inseridas para o

¹² Considere, por exemplo, o cálculo da molécula de água, H_2O , com uma base completa de autofunções de 1-elétron, todas centradas no átomo de oxigênio. Neste caso extremo, uma grande variedade de propriedades da molécula, que dependem da energia e de suas derivadas, poderiam ser calculadas com grande exatidão e, ainda assim, a carga de Mulliken dos átomos de hidrogênio seria nula, em flagrante contradição com o resultado experimental [335].

Tabela 5.12: Carga de Mulliken (em unidades de módulo de carga eletrônica) dos átomos constituintes dos clatratos estudados neste trabalho.

Composto	Átomo	Carga	População do orbital				
			1s	2sp	3sp	3d(C)/4sp(Na/Si)	3d(Si)
	C	0.000	1.998	1.454	2.548	0.000	
	Si	0.000	2.000	7.964	1.753	2.282	0.000
	Na	0.000	2.000	6.145	1.811	1.043	
C ₄₆	C(1)	-0.015	1.997	1.801	2.158	0.059	
	C(2)	0.029	1.997	1.862	2.050	0.062	
	C(3)	-0.015	1.997	1.819	2.141	0.058	
Na ₈ C ₄₆	C(1)	-0.116	1.997	1.709	2.349	0.061	
	C(2)	-0.117	1.997	1.776	2.282	0.063	
	C(3)	-0.186	1.997	1.709	2.427	0.053	
	Na(1)	0.917	2.000	6.160	1.374	0.549	
	Na(2)	0.867	2.000	6.151	1.375	0.607	
Si ₄₆	Si(1)	0.012	2.000	7.966	1.858	2.097	0.067
	Si(2)	0.005	2.000	7.966	1.899	2.060	0.070
	Si(3)	-0.006	2.000	7.966	1.872	2.102	0.067
Na ₈ Si ₄₆	Si(1)	-0.120	2.000	7.966	1.796	2.288	0.070
	Si(2)	-0.134	2.000	7.966	1.789	2.311	0.068
	Si(3)	-0.191	2.000	7.966	1.790	2.366	0.069
	Na(1)	0.932	2.000	6.140	1.415	0.514	
	Na(2)	0.932	2.000	6.138	1.418	0.513	

framework poderia aumentar a rigidez das ligações covalentes C-C, aumentando assim o módulo volumétrico dos clatratos de carbono dopados com metais alcalinos e alcalino-terrosos [284]. No entanto, a análise dos mapas de densidade de carga eletrônica dos clatratos C_{46} e Na_8C_{46} (Figs. 5.19 e 5.20) revela que a carga transferida para o *framework* não chega a alterar significativamente a densidade de carga na região intermediária entre os átomos de carbono ligados quimicamente. Há, de fato, no clatrato Na_8C_{46} , uma clara diminuição na concentração de carga eletrônica no meio da ligação covalente C(1)-C(3), que fica evidente nos mapas de densidade de carga eletrônica total. Esta diminuição é ainda mais evidente na ligação C(3)-C(3), que está próxima de se romper no clatrato Na_8C_{46} , como efetivamente acontece quando o sódio é substituído por bário no sítio 6d, do clatrato $Na_2Ba_6C_{46}$ (Figs. 5.21 e 5.22).

Esta observação traz à tona um fator de primordial importância, que foi negligenciado no estudo de Benedek [284] acerca do módulo volumétrico dos clatratos tipo I: o aumento de volume da rede covalente, devido à inserção de espécies químicas no interior das cavidades do clatrato. Este aumento de volume se traduz num aumento da distância média C-C e, portanto, numa diminuição da densidade de carga eletrônica na região central da ligação covalente. No caso dos clatratos de carbono estudados neste trabalho, o aumento de volume com a inserção de sódio provoca um efeito sobre a densidade eletrônica nas ligações C-C muito maior (e de sinal contrário) do que aquele devido à transferência de carga para o *framework*.

Nossa análise do efeito conjunto do aumento de volume da rede hospedeira e da transferência de carga do sódio para o *framework* covalente vai prosseguir, agora, considerando a influência da inserção de sódio na população de Mulliken de *overlap* entre os átomos de carbono quimicamente ligados. Estes dados encontram-se resumidos na Tabela 5.13.

Comparando os clatratos C_{46} e Na_8C_{46} , observa-se que o *overlap* C(1)-C(3) (ligação que faz parte do anel hexagonal das cavidades C_{24}) aumenta em 2.4%, apesar da distância C-C também ter aumentado, em cerca de 2.9%. Também houve um aumento significativo do *overlap* C(2)-C(2), de 20%, neste caso acompanhado de um decréscimo na distância C-C em 0.9%. Os valores de *overlap* C(2)-C(3) e C(3)-C(3) ambos diminuem (em 5.6% e 13%, respectivamente), seguindo o aumento destas distâncias interatômicas com a inserção de sódio (de 4.0% e 8.8%, respectivamente). Por conseguinte, a inserção de sódio na estrutura do C_{46} não provoca um aumento generalizado da população de *overlap* C-C no Na_8C_{46} . Apenas no caso das ligações C(2)-C(2), que fazem parte dos poliedros C_{24} , este aumento é realmente significativo, podendo efetivamente resultar em uma ligação C-C mais rígida.

O pequeno valor das integrais de *overlap* entre o sódio e os átomos de C/Si, bem como os mapas de densidade eletrônica, apontam para o insignificante grau de covalência na interação entre o sódio e o *framework* do clatrato de silício e carbono. Mesmo não apresentando um caráter eminentemente covalente, a interação entre a espécie hóspede e o *framework*

Tabela 5.13: *Distância interatômica e população de Mulliken de overlap (em unidades de módulo de carga eletrônica) entre os primeiros vizinhos dos clatratos C_{46} , Na_8C_{46} , Si_{46} e Na_8Si_{46} .*

Composto	Átomo A	Átomo B	$d_{A-B}(\text{Å})$	overlap AB
C_{46}	C(1)	C(3)	1.569	0.373
	C(2)	C(2)	1.518	0.392
	C(2)	C(3)	1.540	0.378
	C(3)	C(3)	1.592	0.368
Na_8C_{46}	C(1)	C(3)	1.614	0.382
	C(2)	C(2)	1.504	0.471
	C(2)	C(3)	1.601	0.357
	C(3)	C(3)	1.733	0.320
	Na(1)	C(2)	2.261	-0.005
	Na(1)	C(3)	2.292	-0.003
	Na(2)	C(1)	2.460	-0.001
	Na(2)	C(2)	2.573	0.003
Si_{46}	Na(2)	C(3)	2.641	0.002
	Na(2)	C(3)	2.371	0.000
	Si(1)	Si(3)	2.404	0.308
	Si(2)	Si(2)	2.352	0.317
Na_8Si_{46}	Si(2)	Si(3)	2.373	0.306
	Si(3)	Si(3)	2.416	0.301
	Si(1)	Si(3)	2.385	0.281
	Si(2)	Si(2)	2.381	0.297
Na_8Si_{46}	Si(2)	Si(3)	2.386	0.290
	Si(3)	Si(3)	2.380	0.331
	Na(1)	Si(2)	3.252	0.003
	Na(1)	Si(3)	3.396	0.001
	Na(2)	Si(1)	3.627	0.001
	Na(2)	Si(2)	3.818	0.001
	Na(2)	Si(3)	3.434	0.004

hospedeiro é significativa, como se deduz a partir dos resultados de espalhamento inelástico de nêutrons [295] e do espectro Raman dos clatratos de silício [290], que atestam a influência da espécie química inserida sobre as propriedades vibracionais do *framework* de silício.

5.6 Estimativa da dureza do C_{46} e considerações finais

Um das justificativas para a realização dos experimentos computacionais aqui descritos foi, justamente, permitir uma comparação entre a dureza do diamante e a dos clatratos de carbono. As durezas do carbono diamante (C_2) e do clatrato C_{46} foram estimadas empregando a correlação semiempírica proposta por Clerc, para compostos AB com coordenação tetraédrica [337],

$$H = 0.0748G(1 + \frac{Z_A}{Z_B}) \quad (5.5)$$

Nesta expressão, Z_A e Z_B são as cargas nucleares efetivas das espécies A e B (que são idênticas, neste caso) e G é o módulo de cisalhamento, obtido como uma média aritmética dos valores limites de Hashin-Shtrikman para um policristal¹³. As constantes elásticas do C_2 e do C_{46} foram estimadas a partir da variação da energia total resultante da aplicação de pequenas deformações nos vetores de base da rede de Bravais destes compostos [127, 128]. Os resultados deste procedimento encontram-se resumidos na Tabela 5.14.

Para fins de comparação, a dureza experimental do diamante é cerca de 83 GPa, enquanto que a dureza de um agregado policristalino de cBN (o segundo material de maior dureza atualmente conhecido) é da ordem de 49 GPa [337].

Nossa estimativa da dureza do diamante, baseada nos resultados obtidos a nível HF-LCCO, resulta cerca de 14% acima do valor experimental, como consequência da superestimação do módulo de cisalhamento, que faz parte da expressão (5.5). Mesmo re-escalando as durezas estimadas em nosso trabalho, por um fator igual a $83/95=0.87$ ¹⁴, a dureza do C_{46} permanece bastante elevada, $H=63$ GPa.

¹³Os limites inferior e superior do módulo de cisalhamento de um policristal ideal, de uma substância com simetria cúbica, são obtidos a partir das constantes elásticas c_{11} , c_{12} e c_{44} , de acordo com Hashin-Shtrikman [338], como

$$G_{mín} = G_0^{mín} + 3(\frac{5}{G_0^{máx} - G_0^{mín}} - 4\beta_1)^{-1}$$

$$G_{máx} = G_0^{máx} + 2(\frac{5}{G_0^{mín} - G_0^{máx}} - 6\beta_2)^{-1}$$

onde

$$\beta_1 = -\frac{3(B+2G_0^{mín})}{5G_0^{mín}(3B+4G_0^{mín})}; \beta_2 = -\frac{3(B+3G_0^{máx})}{5G_0^{máx}(3B+4G_0^{máx})}$$

e

$G_0^{mín} = \min(C', c_{44})$; $G_0^{máx} = \max(C', c_{44})$. Por sua vez, B é o bulk modulus $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$ e C' é o módulo de cisalhamento tetragonal, $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$

¹⁴Igual à razão entre o valor experimental e o resultado teórico obtido para o carbono diamante.

Tabela 5.14: Constantes elásticas (c_{11}, c_{12} e c_{44}), módulos elásticos e dureza da fase C_2 e do clatrato de carbono C_{46} , e sua comparação com o valor estimado, a partir de resultados experimentais, para o carbono diamante [337]. B , G e H representam o módulo volumétrico, o módulo de cisalhamento e a dureza (estimada a partir da expressão (5.5)), respectivamente. Todos os valores estão expressos em GPa.

Composto	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B	G	H
C_2 (HF)	1237	85	675	469	633	95
C_2 (exp.)	1076	125	576	442	533	80
C_{46}	1149	44	591	412	490	73

Nosso resultado, após a aplicação deste fator redutor de escala, sugere que o composto hipotético C_{46} , com estrutura de clatrato, poderia ser 28% mais duro que o segundo material mais duro conhecido pelo homem, qual seja, o nitreto de boro cúbico. Este clatrato, no entanto, pode não representar o limite teórico de dureza para estes compostos. Conforme vimos, um efeito deletério da inserção de átomos na estrutura do C_{46} é a expansão da rede hospedeira. De fato, como o raio livre das cavidades do clatrato de carbono C_{46} é muito inferior ao do composto homólogo de silício, mesmo cátions relativamente pequenos, como o íon Na^+ , provocam um aumento considerável na distância média C-C, enfraquecendo as ligações covalentes do *framework* e diminuindo sensivelmente o módulo volumétrico destes compostos.

Pelo exposto até aqui, pode-se depreender que a obtenção de clatratos de carbono com módulo volumétrico e dureza elevada não passa pela escolha de compostos de carbono análogos aos clatratos de silício. Uma possível receita para a obtenção de um clatrato de carbono com um módulo volumétrico similar, ou mesmo superior ao do carbono diamante, consistiria, pois, na introdução de espécies químicas com raio suficientemente pequeno, cuja “pressão química” não provoque uma expansão significativa da rede hospedeira mas que, ainda assim, possa oferecer sustentação à estrutura quando esta é submetida à pressão externa isostática. O íon Li^+ constitui uma escolha razoável para atuar como *template* na síntese de “diamantes metálicos” $M_x@C_{46}$. De fato, esta possibilidade está sendo estudada por alguns grupos de pesquisa [271, 285]. Outra possibilidade a ser explorada é a nucleação da fase clatrato em torno de átomos de hélio ou argônio, cujos raios de Van der Waals se adaptam perfeitamente ao raio livre das cavidades C_{20} e C_{24} do clatrato C_{46} .

Há, no entanto, uma dificuldade essencial que, eventualmente, pode impossibilitar a retenção de clatratos de carbono, nas condições ambiente. Mesmo sem levar em conta outros possíveis fatores de instabilidade estrutural, há que se considerar a força motriz, no sentido da transição clatrato \rightarrow diamante, representada pela entalpia de transição a $P=0$ (ver Tabela 5.11). De fato, mesmo para o clatrato C_{46} , cuja estrutura não é expandida

pela inserção de espécies hóspedes, a entalpia de transição atinge um valor cerca de duas vezes superior à entalpia de transição do clatrato $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ para a fase silício diamante, à pressão ambiente¹⁵. E, deve-se lembrar que mesmo este último transiciona para a fase silício diamante quando moderadamente aquecido. No caso do clatrato Na_8C_{46} , a força motriz de transição para a fase diamante é da mesma ordem de grandeza da barreira de ativação da transição grafite \rightarrow diamante [339,340]. Na transição grafite \rightarrow diamante há mudança de coordenação do carbono, o que não ocorre na transição clatrato \rightarrow diamante, pois, nesta última, em ambas as fases o carbono se encontra com hibridização sp^3 . Isto pode reduzir sensivelmente a barreira de transição clatrato \rightarrow diamante, em relação à transição grafite \rightarrow diamante, uma vez que ela não implica em uma mudança significativa do arranjo dos primeiros vizinhos. Assim, é de fundamental importância obter estimativas de alta qualidade para a barreira de transição clatrato \rightarrow diamante. Isto permitiria verificar se as flutuações térmicas, à temperatura ambiente, seriam suficientes para promover uma alta taxa de nucleação e posterior crescimento da fase diamante a partir da fase clatrato e, então, avaliar a real possibilidade de retenção destes compostos hipotéticos de carbono, nas condições ambiente.

Resumindo os principais resultados obtidos dos experimentos computacionais conduzidos com os compostos de silício e carbono com estrutura de clatrato, as estruturas de equilíbrio, no limite atômico, a $P=0$, dos clatratos Si_{46} , $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, C_{46} , Na_8C_{46} e $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, foram otimizadas a nível HF-LCCO. As equações de estado destes compostos foram calculadas dentro desta mesma aproximação. Os valores obtidos para o módulo volumétrico destes compostos resultaram menores que os valores das respectivas estruturas de diamante, em função da maior distância média $\langle\text{Si-Si}\rangle$ e $\langle\text{C-C}\rangle$, principalmente com a expansão do *framework* covalente provocada pela pressão química exercida pelas espécies químicas inseridas. Da análise de Mulliken da densidade eletrônica dos clatratos resulta que os átomos de sódio, inseridos nas cavidades do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ e Na_8C_{46} , se encontram ionizados. A estimativa de dureza do C_{46} sugere que este composto hipotético ocuparia uma posição intermediária na escala de dureza, entre o cBN e o diamante. Entretanto, os clatratos de carbono aqui estudados são estáveis, relativamente à fase diamante, apenas a pressões extremamente negativas, o que pode dificultar sobremaneira a retenção de clatratos de carbono do tipo I nas condições ambiente.

Nossos esforços, nesse momento, estão dirigidos para o estudo do efeito da inserção de Li^+ e He na estrutura do C_{46} , a nível HF e DFT. Também estamos interessados na estimativa, *ab initio*, da barreira de transição clatrato \rightarrow diamante, um objetivo de fundamental importância para a avaliação das reais possibilidades de síntese destes “diamantes metálicos”.

¹⁵A situação é ainda mais complicada, quando se considera o fato de que algumas rotas de síntese dos clatratos de carbono, que vêm sendo estudadas, envolvem a aplicação de altas pressões e temperaturas [271].

Capítulo 6

Conclusão

Neste capítulo serão revistos brevemente alguns dos principais resultados obtidos da análise do comportamento dos compostos de estrutura aberta sob altas pressões, que foram objeto de estudo nesta Tese, para então delinear as conclusões gerais do trabalho e, finalmente, discutir algumas das várias perspectivas para sua continuação.

A estrutura do composto NH_4NbWO_6 , à pressão e temperatura ambiente, foi revista face à observação, em seu difratograma, de um pico de difração (de índice 420) não permitido de acordo com as regras de extinção do grupo espacial de simetria $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, originalmente atribuído a este composto na literatura. Nossas medidas de difração de raios X em diferentes temperaturas, entre 100 K e 530 K, revelaram uma contínua diminuição da intensidade do pico 420 à medida em que a temperatura aumenta, reversível e sem histerese, caracterizando assim uma transição de fase de segunda ordem. A partir destes resultados, atribuiu-se o grupo espacial de simetria $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ (subgrupo do grupo mais simétrico, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) para a fase não-centrossimétrica. O modelo estrutural resultante foi utilizado para análise de Rietveld do padrão de difração, à pressão e temperatura ambiente, com excelente acordo entre o difratograma calculado e o experimental [17].

Tomando a intensidade do pico 420 como parâmetro de ordem, pôde-se acompanhar a evolução da transição $\text{F}\bar{4}3\text{m} \rightarrow \text{Fd}\bar{3}\text{m}$ com a temperatura. O parâmetro de ordem varia com a temperatura segundo uma lei de potência. A transição para a fase centrossimétrica se completa em torno de 455 K. Ainda neste estudo da influência da temperatura sobre a estrutura do pirocloro de amônio, à pressão ambiente, observou-se outra transição de fase, em 217 K, que se manifesta por uma pequena descontinuidade na dependência com a temperatura do parâmetro de rede do pirocloro e, também, pela variação do calor específico, evidenciada por medidas de calorimetria diferencial. Esta transição de baixa temperatura não foi acompanhada de qualquer alteração substancial no difratograma de raios X do NH_4NbWO_6 , seja no número de picos de difração, seja em suas intensidades relativas, o que sugere tratar-se

de uma transição isosimétrica, apesar de que não temos elementos suficientes para descartar uma possível transição $F\bar{4}3m \rightarrow F23$.

Da comparação dos difratogramas dos pirocloros NH_4NbWO_6 e RbNbWO_6 , em condições ambiente, resultou a observação de um alargamento anisotrópico de diversos picos de difração do pirocloro de amônio, que não se manifesta no difratograma do pirocloro de rubídio. Isto sugere que este alargamento, atribuído à formação de domínios coerentes na estrutura de pirocloro, decorre da formação de pontes de hidrogênio entre os íons NH_4^+ e os átomos de oxigênio do *framework* do NH_4NbWO_6 . A influência destas pontes de hidrogênio sobre a estabilidade relativa da fase não-centrossimétrica, $F\bar{4}3m$, deverá ser tema de estudos posteriores.

O comportamento dos pirocloros de defeito NH_4NbWO_6 , RbNbWO_6 , CsNbWO_6 e p-WO_3 , sob altas pressões, foi estudado com auxílio de uma câmara de bigornas de diamantes (DAC), utilizada em medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. Nossos estudos com o pirocloro NH_4NbWO_6 resultaram na observação de uma seqüência de transições em alta pressão. A estrutura deste composto (Fase I - $F\bar{4}3m$) evolui, através de uma transição displaciva, para uma fase mais compressível, em cerca de 4.1 GPa (Fase II), que torna-se parcialmente desordenada, acima de 6 GPa (Fase III). A transição para a fase III é reversível, com histerese. O mais importante, porém, foi a observação de um efeito inusitado, inédito na literatura, de inserção de água do meio transmissor de pressão para o interior das cavidades do NH_4NbWO_6 , *com aumento de volume da rede hospedeira*, em altas pressões [4]. Este efeito se dá sem maiores alterações na estrutura do pirocloro. A natureza deste efeito foi estudada sistemática e minuciosamente, nesta Tese, por meio de medidas *in situ* de difração de raios X por dispersão em energia e espectroscopia Raman.

No caso específico do pirocloro NH_4NbWO_6 , as medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman em altas pressões foram complementadas por medidas de absorção no infravermelho. Nestes experimentos, observamos a evolução da banda de absorção do modo ν_4 , do íon amônio, em função da pressão aplicada. Isto permitiu acompanhar a influência da pressão sobre a vizinhança próxima do íon amônio e, principalmente, o efeito da transição para a fase II sobre as pontes de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}$, no pirocloro de amônio.

De modo a evidenciar o papel desempenhado pelo cátion A no comportamento dos pirocloros ANbWO_6 sob altas pressões, os estudos realizados com o pirocloro de amônio foram estendidos para outros pirocloros de defeito, a saber, RbNbWO_6 , CsNbWO_6 e p-WO_3 . Os experimentos de difração de raios X, em altas pressões, conduzidos com os pirocloros RbNbWO_6 e CsNbWO_6 , revelaram a mesma transição displaciva, para uma fase mais compressível, já observada no pirocloro de amônio, a pressões de 3.4 GPa e 6.8 GPa, respectivamente. Aumentando ainda mais a pressão, pôde-se observar a transição para a fase III, em ambos os pirocloros. Desta vez, porém, esta transição se fez acompanhar do nítido desdobramento (especialmente com o RbNbWO_6) dos picos de difração 440 e 511. Esta observação permitiu

inferir, por similaridade com outros pirocloros com cátions de menor raio iônico (como o tungstato de sódio), que a fase III possivelmente consiste de uma estrutura parcialmente desordenada, formada a partir de uma distorção romboédrica da fase cúbica de face centrada. Esta hipótese foi testada por meio da simulação do difratograma da estrutura obtida pela aplicação de uma distorção romboédrica sobre a estrutura cúbica original. A simulação reproduziu qualitativamente as principais características observadas no espectro de difração de raios X da fase III, dos pirocloros de defeito, em altas pressões.

Assim como com o pirocloro de amônio, com o RbNbWO_6 também ocorre a reação de inserção de água sob altas pressões, com aumento de volume da rede hospedeira. Entretanto, o mesmo efeito não foi observado com o pirocloro de cério, o que demonstra que um dos fatores determinantes para a ocorrência desta reação de inserção é a disponibilidade de um volume, no interior das cavidades do pirocloro, grande o suficiente para acomodar a espécie hóspede: o íon Cs^+ , de grande volume, não permite a inserção de moléculas de água na estrutura de pirocloro.

Como complemento às medidas feitas com os pirocloros de amônio, rubídio e cério, procedeu-se à síntese do pirocloro de defeito limite, p-WO_3 , com o qual foram realizadas medidas de difração de raios X em altas pressões. Tal como com os pirocloros de amônio e rubídio, a amostra de p-WO_3 parcialmente hidratado, sofreu inserção de água em altas pressões, como ficou evidenciado pelo aumento de volume da rede hospedeira, em torno de 2 GPa. A ausência de espécies químicas inseridas no interior das cavidades do p-WO_3 anidro torna esta estrutura bastante interessante para novos estudos em altas pressões.

Conforme demonstrado ao final do Capítulo 3, o módulo volumétrico dos pirocloros de defeito ANbWO_6 diminui à medida em que aumenta o volume molar da estrutura. O módulo volumétrico do NH_4NbWO_6 é relativamente elevado, como resultado da formação dinâmica de pontes de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}$ com os átomos de oxigênio do *framework*. Estas pontes de hidrogênio, assim, contribuiriam para a sustentação do *framework*. Da comparação entre os vários pirocloros estudados neste trabalho, resulta que a pressão de transição para a fase II cresce à medida em que aumenta o raio iônico do cátion A. O mesmo se pode dizer a respeito da transição II→III. Esta, no entanto, é mais influenciada pelo estado de tensão deviatória a que a amostra se encontra submetida. A inserção de água nos pirocloros de amônio e rubídio estabiliza estas estruturas e desloca a transição para a fase parcialmente desordenada para pressões mais elevadas.

No Capítulo 4 foram descritos os resultados obtidos dos estudos conduzidos com o tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 . Este composto foi sintetizado com o objetivo de estudar a existência de uma conexão entre os fenômenos de expansão térmica negativa (ETN), por ele exibida, e a amorfização em altas pressões. Experimentos de difração de raios X por dispersão em energia e espectroscopia Raman do tungstato de zircônio, na DAC, confirmaram a transição cúbica → ortorrômbica, entre 0.2 GPa e 0.6 GPa, já observada por Evans *et*

al [11]. Em nossos estudos, o tungstato de zircônio foi submetido a pressões mais elevadas, o que resultou na observação de uma progressiva e irreversível amorfização [14]. Segundo Schilling [58], a contínua amorfização do ZrW_2O_8 , observada em nossos experimentos entre 1.5 GPa e 3.5 GPa, constitui, de longe, a menor pressão de transição cristalino \rightarrow amorfo jamais observada. Este processo de amorfização foi observado em condições razoavelmente hidrostáticas. Sob cisalhamento, observamos que o tungstato de zircônio amorfiza mesmo quando cominuído em almofariz de ágata.

A fase amorfa do ZrW_2O_8 pôde ser retida metaestavelmente, após alívio da pressão. Isto permitiu a síntese da fase amorfa, em maiores quantidades, pelo processamento em altas pressões do tungstato de zircônio, em câmaras de grande volume. Com a amostra assim preparada, foi possível confirmar o caráter amorfo desta fase de alta pressão do tungstato de zircônio, por difratometria de raios X convencional. O processo de recristalização da fase amorfa, por sucessivos tratamentos térmicos, a temperaturas crescentes, demonstrou que a transição reversa, para a fase cristalina, se dá em temperaturas relativamente elevadas, de cerca de 923 K, muito próximo, portanto, da temperatura em que a fase amorfa se decompõe nos óxidos de partida, ZrO_2 e WO_3 (em torno de 973 K). Disto pode-se depreender que a barreira energética de recristalização é quase tão elevada quanto a de decomposição, o que sugere que a amorfização do tungstato de zircônio deve ser acompanhada de mudança no número de coordenação dos cátions. O mecanismo por nós proposto para a transição cristalino \rightarrow amorfo envolve os modos de baixa energia responsáveis pela ETN deste composto e relaciona ambos fenômenos (ETN e a amorfização em altas pressões) em um mesmo quadro conceitual [14].

O Capítulo 5, sobre os compostos de silício e carbono com estrutura de clatrato, inicia com a descrição da síntese do Na_8Si_{46} . Esta é bastante dificultada pela extrema reatividade do sódio metálico e, principalmente, do siliceto de sódio, formado na etapa intermediária da síntese. Toda a manipulação dos reagentes teve de ser realizada, portanto, ao abrigo do oxigênio e da umidade do ar, em uma câmara de luvas, sob atmosfera de argônio ultrapuro. Apesar de todas estas precauções não foi possível obter uma amostra monofásica¹. Ainda assim, foi realizada uma série de medidas de difração de raios X por dispersão em energia, em altas pressões, na DAC, a partir da qual se obteve uma estimativa para a equação de estado do Na_8Si_{46} .

Na segunda parte do capítulo devotado ao estudo dos compostos com estrutura de clatrato, foram apresentados os resultados obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios, cujo objetivo principal foi o de estimar os parâmetros estruturais (parâmetro de rede e parâmetros livres dos sítios ocupados pelos átomos de silício/carbono) e a equação de estado de vários clatratos de silício (Si_{46} , Na_8Si_{46}) e carbono (C_{46} , Na_8C_{46} , $Na_2Ba_6C_{46}$), bem

¹A mesma dificuldade é referida por diversos pesquisadores que já empreenderam a síntese deste composto.

como carbono/silício com estrutura de diamante. Sempre que possível, os resultados *ab initio* foram comparados aos valores experimentais, de modo a aferir a qualidade dos nossos cálculos.

A principal motivação para a realização deste estudo partiu da sugestão de que compostos de carbono com estrutura de clatrato, inseridos com cátions mono e divalentes, tais como $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, poderiam exibir dureza similar, ou mesmo superior, à do diamante [284]. Estes compostos hipotéticos constituiriam, segundo alguns autores, verdadeiros *diamantes metálicos* e poderiam, inclusive, exibir supercondutividade em altas temperaturas, graças à rigidez da estrutura covalente e à grande densidade de estados próximo do nível de Fermi [285].

Nossos cálculos *ab initio* demonstraram que estes compostos hipotéticos de carbono definitivamente não apresentam um módulo volumétrico superior ao do diamante. Na verdade, a nível HF-LCCO, os módulos volumétricos do Na_8C_{46} e do C_{46} são, respectivamente, 19% e 9% menores que o do carbono diamante, que foi estimado em 467 GPa, quando calculado dentro da mesma aproximação (o valor experimental é 442 GPa, ou seja, 5% menor que o calculado). Como discutido no Capítulo 5 desta Tese, a principal razão para a redução do módulo volumétrico destes compostos, em relação ao valor obtido para a estrutura de diamante, deve-se ao aumento de volume da estrutura de clatrato, principalmente em função da inserção de espécies químicas no interior das cavidades C_{20} e C_{24} . Mesmo o C_{46} , com as cavidades vazias, é 15% menos denso que o carbono diamante, o que se traduz numa distância média $\langle\text{C-C}\rangle$ cerca de 0.7% maior. A expansão provocada pela inserção de bário, no $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{C}_{46}$, é tão pronunciada que acaba levando à ruptura de certas ligações C-C, tornando esta estrutura quimicamente instável.

Mesmo com um módulo volumétrico inferior ao do diamante, as demais propriedades físicas previstas por outros autores para estes *diamantes metálicos* ainda são extremamente interessantes, sob vários aspectos. Assim, nosso estudo convergiu, ao final, para a própria questão da estabilidade relativa destes clatratos de carbono frente à fase diamante. Os compostos de carbono com estrutura de clatrato estudados nesta Tese são estáveis, relativamente ao carbono diamante, apenas a pressões extremamente negativas. A força motriz representada pela diferença de entalpia entre estas duas fases, à pressão ambiente, é da mesma ordem de grandeza da barreira de transição direta grafite \rightarrow diamante. Esta última, como se sabe, é acompanhada de mudança de coordenação do átomo de carbono. Na estrutura de clatrato, como no diamante, o carbono apresenta a mesma hibridização, o que possivelmente reduz a barreira de transição clatrato \rightarrow diamante, quando comparada à transição grafite \rightarrow diamante. Estas considerações nos levam a supor que, em última análise, compostos de carbono com estrutura de clatrato do tipo I, mesmo se preparados em condições de não-equilíbrio, dificilmente poderão ser retidos metaestavelmente nas condições ambiente. A resposta a esta questão, no entanto, depende do conhecimento da barreira energética que deve ser vencida na transição clatrato \rightarrow diamante.

Num trabalho como este, em que diferentes problemas científicos foram abordados com variados compostos de estrutura aberta, naturalmente haverá, ao final, várias possibilidades interessantes para a realização de estudos complementares. Assim, por exemplo, como dito anteriormente, a influência das pontes de hidrogênio N-H...O sobre a estabilidade da fase não-centrossimétrica, $F\bar{4}3m$, do pirocloro de amônio, deverá ser objeto de um estudo mais detalhado. Em particular, pretendemos realizar medidas de espectroscopia Raman com o pirocloro de amônio, em altas temperaturas, de modo a obter maiores indícios a respeito da dependência com a temperatura da intensidade das pontes de hidrogênio N-H...O e observar em que medida estes resultados se comparam com aqueles obtidos por difratometria de raios X, especialmente com a variação com a temperatura do alargamento anisotrópico dos picos de difração e da intensidade integrada do pico 420.

O efeito da ausência de cátions inseridos nas cavidades da estrutura de pirocloro, deverá ser estudado por meio de experimentos de difração de raios X, na DAC, com amostras de $p\text{-WO}_3$ anidro, usando como meio transmissor de pressão óleo de silicone ou NaCl.

Experimentos de moagem prolongada de alta energia com RbNbWO_6 conduziram à observação de um interessante efeito de inserção de moléculas de O_2/N_2 por *ball milling*. A inserção induzida por moagem prolongada dá-se com aumento de volume da rede hospedeira, mas numa proporção maior do que a observada com a inserção de água. As amostras de RbNbWO_6 inseridas com moléculas de oxigênio e/ou nitrogênio foram preliminarmente caracterizadas por difração de raios X e análise termogravimétrica. Estamos desenvolvendo recipientes adequados à realização de experimentos de moagem prolongada com atmosfera controlada, de modo a verificar a possibilidade de inserção de outros gases e estudar a dependência da dilatação da rede hospedeira em função do diâmetro efetivo das espécies inseridas.

Nos experimentos em altas pressões com o ZrW_2O_8 , na DAC, foram observados alguns indícios do relaxamento das estruturas parcialmente desordenadas, intermediárias entre as fase β (ortorrômbica) e a fase amorfa. Mais particularmente, observou-se que o espectro Raman das amostras submetidas à pressão variava com o tempo (com um período característico de várias horas), mesmo quando a pressão era mantida constante. Este interessante resultado será explorado, juntamente com um estudo mais detalhado da estrutura do ZrW_2O_8 nos estágios intermediários entre a fase β e a fase amorfa, por meio da análise do difratograma de raios X de amostras processadas em uma câmara do tipo pistão-cilindro, de grande volume. Isto permitirá, igualmente, acompanhar o processo de relaxação destas estruturas com o tempo.

Tendo em vista seu potencial interesse tecnológico, a zircônia amorfa, preparada por lixiviação do tungstato de zircônio em solução aquosa de hidróxido de sódio, deverá ser submetida a tratamentos térmicos em altas pressões, com o objetivo de estudar o processo de recristalização da amostra em diferentes condições, bem como explorar a possível sinterização

deste material, em seu estado amorfo.

A discrepância entre o valor estimado experimentalmente para o módulo volumétrico do $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ e o valor obtido dos experimentos computacionais, na aproximação HF-LCCO, deverá ser verificada, de modo a responder à questão sobre qual composto apresenta o maior valor de B_0 , se o clatrato de silício e sódio ou o silício diamante.

De modo a inferir acerca da possibilidade de retenção da fase clatrato de carbono, à pressão e temperatura ambiente, é de fundamental importância a estimativa da barreira de transição clatrato \rightarrow diamante. O estudo computacional com os clatratos de carbono está tendo continuidade, neste momento, através do cálculo da estrutura e equação de estado de clatratos do tipo Li_xC_{46} e He_8C_{46} , a nível HF e DFT. Nestes clatratos, a inserção de íons Li^+ ou átomo de hélio não deve provocar uma expansão muito pronunciada do *framework* e ainda pode contribuir para a sua estabilização. Caso os experimentos computacionais apontem para a viabilidade da retenção metaestável da estrutura de clatrato de carbono, deverão ser feitas tentativas de síntese destes diamantes metálicos, por exemplo, mediante o processamento, em altas pressões e temperaturas, de misturas com proporções adequadas de grafite e carboneto de lítio, Li_2C_2 .

Outros compostos de estrutura aberta têm sido objeto de nosso interesse. Dentre estes, podemos citar o composto $\text{La}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Trata-se de um material termoelétrico, pertencente à família de compostos do tipo $\text{La}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{4-y}\text{Sb}_{12}$, cuja condutividade térmica é bastante reduzida devido ao espalhamento incoerente dos fônons térmicos pelo íon La^{+3} , que se movimenta de maneira desordenada no interior da cavidade formada pelo *framework* de cobalto, ferro e antimônio [280–283]. Em condições normais, na ausência de ferro, o conteúdo de lantânio é limitado a uma pequena fração da composição limite. Experimentos preliminares, conduzidos em condições de alta pressão e temperatura, demonstraram que é possível obter o composto limite, $\text{LaCo}_4\text{Sb}_{12}$. Segundo se depreende da análise da literatura especializada, este novo composto pode exibir um excelente fator de mérito termoelétrico, com grandes possibilidade de aplicação tecnológica em sistemas de refrigeração e conversores de energia. As condições ideais para a síntese deste composto e a determinação de suas propriedades de transporte, serão tema para estudos em futuro próximo.

Se, por um lado, todos os compostos escolhidos para estudo nesta Tese apresentam estruturas abertas, por outro, os problemas científicos especificamente abordados com cada um deles foi diferente. Os pirocloros de defeito foram estudados no que se refere às transições de fase estruturais, induzidas pela variação da temperatura ou pela aplicação de altas pressões e, principalmente, ao inusitado fenômeno de inserção de água com aumento de volume da rede hospedeira, em altas pressões. No estudo conduzido com o tungstato de zircônio, o objetivo fundamental foi verificar em que extensão a expansão térmica negativa deste composto se relaciona com sua amorfização sob compressão. E, finalmente, o estudo dos compostos com estrutura de clatrato objetivou a observação do comportamento do clatrato de silício $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$

sob altas pressões e, também, a verificação, por meio de *experimentos computacionais*, da possibilidade da obtenção de clatratos de carbono e a estimativa *ab initio* de algumas de suas propriedades físicas.

Os resultados descritos nesta Tese e brevemente resumidos nesta conclusão, demonstram a plena realização de nossa expectativa inicial de que fenômenos físicos interessantes poderiam advir da aplicação de altas pressões (e, em certos casos, mesmo pressões apenas moderadas) sobre compostos de estrutura aberta. Apesar da variedade de compostos estudados e dos distintos problemas científicos que foram especificamente tratados com cada um deles, uma mesma abordagem científica permeou todo o trabalho, incluindo aspectos como a síntese química, a caracterização estrutural das amostras obtidas, a realização de *experimentos reais*, em altas pressões, com auxílio da DAC e de técnicas analíticas como difração de raios X por dispersão em energia e espectroscopia vibracional, Raman e de absorção no infravermelho e, finalmente, *experimentos computacionais*, conduzidos com os compostos de silício e carbono com estrutura de clatrato.

Os compostos estudados neste trabalho representam uma pequena amostra do universo de compostos com estrutura aberta. Ainda assim, muitos fenômenos físicos interessantes e, por vezes, mesmo inusitados, puderam ser observados nos experimentos conduzidos em altas pressões. O futuro certamente reserva surpresas, e novos fenômenos físicos interessantes ainda deverão ser observados em estudos sobre o efeito da aplicação de altas pressões sobre compostos de estrutura aberta.

Capítulo 7

Apêndice - A aproximação de Hartree-Fock

A função de onda de um sólido cristalino, Ψ , pode ser escrita como uma combinação linear de funções de base de N-elétrons, Φ_μ ,

$$\Psi = \sum_{\mu} c_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (7.1)$$

Há várias escolhas possíveis para a base de funções de N-elétrons. No entanto, estas funções são quase que universalmente expressas como combinações lineares de produtos de funções de 1-elétron. Esta combinação é anti-simetrizada, de modo a satisfazer a simetria de permutação de elétrons da função de onda,

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (7.2)$$

onde x_i inclui coordenadas de posição e spin. De modo a cumprir com esta condição, as funções de N-elétrons podem, então, ser escritas como

$$\Phi_{\mu} = \hat{A} \prod_{i=1}^N \varphi_{\mu i}(\mathbf{x}_i) \quad (7.3)$$

Na expressão acima, \hat{A} é o operador de antisimetrização e \mathbf{x}_i são as coordenadas espaciais e de spin do i-ésimo elétron. As funções Φ_{μ} são conhecidas como determinantes de Slater.

Como estamos tratando de obter uma expansão para a função de onda de um sólido cristalino, as funções de 1-elétron $\varphi_{\mu i}$ serão chamados “orbitais cristalinos”. Em sua definição, emprega-se o teorema de Bloch, segundo o qual os autoestados $\tilde{\chi}$ do Hamiltoniano de um elétron submetido a um potencial periódico podem ser escritos na forma [111]

$$\tilde{\chi}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.4)$$

onde $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$ para todo vetor \mathbf{R} da rede de Bravais. Assim, os orbitais cristalinos serão escritos como uma combinação linear ortonormal de funções de Bloch $\tilde{\chi}_a$,

$$\varphi_{\mu i} = \sum_a C_{a,\mu} \tilde{\chi}_a \quad (7.5)$$

As funções de Bloch $\tilde{\chi}_a$ são formalmente expressas como uma soma de orbitais atômicos χ_a , idênticos em todos os sítios equivalentes no cristal periódico infinito,

$$\tilde{\chi}_a(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}} \chi_a(\mathbf{r} - \mathbf{s}_a - \mathbf{t}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \quad (7.6)$$

Nesta expressão, χ_a refere-se ao a -ésimo orbital atômico, cujo centro coincide com o átomo da cela de referência com coordenadas \mathbf{s}_a . Como o vetor de onda \mathbf{k} é uma variável contínua, o conjunto de funções de base de Bloch é, em princípio, infinito. Na prática, o problema é resolvido em um número finito de pontos e os resultados são interpolados para, só então, serem feitas as integrações no espaço recíproco.

A base de funções de Bloch de 1-elétron determinam os orbitais cristalinos e estes, por sua vez, são usados na expansão da função de onda. Se as funções de 1-elétron formassem uma base completa, em princípio seria possível formar uma base de autofunções de N -elétrons completa e então obter a função de onda exata, variacionalmente. Contudo, uma base completa de funções de 1-elétron seria infinita. Na prática, portanto, somos levados a realizar duas grandes aproximações. Em primeiro lugar, o truncamento da expansão (7.1) na base de funções de N -elétrons. Na aproximação mais simples, a função de onda Ψ é escrita como um único determinante de Slater (solução monodeterminantal). Neste caso, todos os coeficientes da expansão (7.1) são nulos, com exceção do primeiro termo ($\mu = 1$), que corresponde ao determinante de Slater do estado fundamental. A segunda grande aproximação consiste na utilização de um conjunto finito de funções de base de 1-elétron (erro de truncamento das funções de base). A definição do número de funções de base de 1-elétron empregadas em um cálculo em particular passa, necessariamente, pela avaliação do custo computacional envolvido e do ganho em exatidão nos resultados.

Os orbitais atômicos χ_a , na verdade, não correspondem a nenhum conjunto em particular de autofunções de átomos de 1-elétron. Ao invés disso, procura-se reproduzir o comportamento assintótico dos orbitais atômicos por meio de uma combinação adequada de funções gaussianas (gaussianas primitivas) $g_j(r)$, com um centro comum, compartilhando os mesmos números quânticos angulares, mas com diferentes expoentes,

$$\chi_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^L d_j g_j(\mathbf{r}) \quad (7.7)$$

com

$$g_j(\mathbf{r}) \equiv g(\mathbf{r}; \alpha_j, l, m) = N_{lm}(\alpha_j) r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-\alpha_j r^2} \quad (7.8)$$

Aqui, L é chamado de comprimento da contração, e define o número de gaussianas primitivas que serão usadas na expansão de cada "orbital atômico", α_j e d_j são os expoentes e os coeficientes da contração, respectivamente, $N_{lm}(\alpha_j)$ são fatores de normalização e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ são harmônicos esféricos. Uma escolha adequada do número de gaussianas primitivas, e de seus expoentes e coeficientes, permite que se reproduza fielmente o comportamento dos diversos orbitais atômicos com características s, p, sp (híbrido), d, etc.

Uma vez definida a forma como será construída a função de onda cristalina, resta obter variacionalmente os coeficientes da combinação linear de orbitais cristalinos, $C_{a,\mu}$ em (7.5). Isto é feito minimizando o funcional

$$E\{C_{a,\mu}\} = \frac{\langle \Psi\{C_{a,\mu}\} | \mathcal{H} | \Psi\{C_{a,\mu}\} \rangle}{\langle \Psi\{C_{a,\mu}\} | \Psi\{C_{a,\mu}\} \rangle} \quad (7.9)$$

com respeito a pequenas variações em $\{C_{a,\mu}\}$. Na expressão (7.9), \mathcal{H} representa o operador Hamiltoniano eletrônico¹,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0\alpha}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (7.10)$$

Neste ponto introduzimos uma outra aproximação: o problema de N-elétrons interagentes será resolvido como se cada elétron pudesse ser tratado separadamente, interagindo com o potencial de campo médio $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Este potencial representa o efeito de todas as outras partículas do sistema (bem como qualquer potencial externo) sobre cada elétron em particular.

Escrito em unidades atômicas², o potencial $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ assume a forma

$$\mathcal{U}_i(\mathbf{r}) = \mathcal{U}_{ion}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (7.11)$$

onde φ_i são as autofunções de 1-elétron a partir das quais a função de onda Ψ será formada e

¹O problema será tratado dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, na qual a função de onda eletrônica é obtida mantendo-se os núcleos atômicos fixos.

²Nas quais $e=m_e=\hbar=4\pi\epsilon_0=1$.

$$U_{ion}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}|} \quad (7.12)$$

é o potencial no ponto \mathbf{r} devido aos íons (núcleos) presentes. O segundo termo na expressão (7.11) representa o potencial no ponto \mathbf{r} devido a todos os outros elétrons do sistema (a autointeração do i -ésimo elétron foi removida). O potencial $U_i(\mathbf{r})$ é distinto para cada elétron i , como ele depende de todas as outras autofunções φ_j , a solução do problema deverá ser encontrada de maneira auto-consistente.

Com estas definições em mente, o valor esperado para a energia do sistema pode ser escrito como

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (7.13)$$

Introduzindo um conjunto de multiplicadores de Lagrange, ϵ_i , para cumprir com a condição de que as autofunções de 1-elétron são normalizadas, podemos definir o funcional

$$L[\{\varphi_{\alpha}\}] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_j \epsilon_j \int d\mathbf{r} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (7.14)$$

Este funcional será minimizado com respeito a pequenas variações na função de onda Ψ . Ou seja, buscamos a solução para

$$\delta L[\{\varphi_{\alpha}\}] = \delta \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_j \epsilon_j \int d\mathbf{r} |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \right] = 0 \quad (7.15)$$

O desenvolvimento da expressão acima leva a um sistema de N -equações íntegro-diferenciais acopladas, as equações de Hartree-Fock,

$$\epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ion}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \delta_{s_i, s_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (7.16)$$

Na expressão acima, o primeiro somatório é sobre as integrais de Coulomb e o segundo sobre as integrais de troca. Este último termo aparece no desenvolvimento das equações de Hartree-Fock em decorrência da antissimetrização da função de onda e é diferente de zero apenas quando os elétrons em questão têm o mesmo spin. Como resultado disto, cada elétron do sistema tem um “buraco de troca” (ou “buraco de Fermi” - *Fermi hole*) associado a ele.

Quando, como no presente caso, a função de onda é expressa como uma combinação

linear de autofunções de 1-elétron, o sistema de equações de Hartree-Fock pode ser reduzido a um problema matricial de autovalores, cuja solução pode ser encontrada, de forma autoconsistente, mediante a aplicação de técnicas convencionais de álgebra linear.

O leitor interessado pode obter maiores detalhes sobre a aproximação de Hartree-Fock na Ref. [335]. Sobre a implementação desta aproximação no programa CRYSTAL95, o leitor deve consultar as Refs. [127,128].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUIB, S. L. A review of open *framework* structures. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 26, p. 135-151, 1996.
- [2] JAYARAMAN, A., et al. High-pressure Raman and optical absorption studies on lead pyroniobate ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) and pressure-induced phase transitions. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 94, p. 1091-1094, 1990.
- [3] PEROTTONI, C. A. *Estrutura e transições de fase do composto NH_4NbWO_6 em altas pressões*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física - UFRGS, 1996. Diss. maestr. Física.
- [4] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Pressure induced water insertion in the defect pyrochlore NH_4NbWO_6 . *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 78, n. 15, p. 2991-2994, Apr. 1997.
- [5] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Inserção de moléculas de água no pirocloro de defeito NH_4NbWO_6 sob altas pressões. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 19, 1997, Águas de Lindóia. *Anais do ...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1997. p. 455.
- [6] SLEIGHT, A. W. Thermal contraction. *Endeavour*, Cambridge, v. 19, n. 2, p. 64-68, June 1995.
- [7] CHU, C. N., SAKA, N., SUH, N. P. Negative thermal expansion ceramics: a review. *Mat. Sci. Eng.*, Lausanne, v. 95, p. 303-308, 1987.
- [8] HOLZER, H., DUNAND, D. C. Phase transformation and thermal expansion of $\text{Cu/ZrW}_2\text{O}_8$ metal matrix composites. *J. Mater. Res.*, Warrendale, v. 14, n. 3, p. 780-789, Mar. 1999.
- [9] SLEIGHT, A. W. Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 28, p. 29-43, 1998.
- [10] MARY, T. A. et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 . *Science*, Washington, v. 272, n. 5258, p. 90-92, Apr. 1996.
- [11] EVANS, J. S. O. et al. Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW_2O_8 . *Science*, Washington, v. 275, n. 5296, p. 61-65, Jan. 1997.
- [12] PRYDE, A. K. A. et al. Origin of the negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and ZrV_2O_7 . *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 50, p. 10973-10982, Dec. 1996.
- [13] SPEEDY, R. J. Models for the amorphization of compressed crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 50, p. 10907-10918, Dec. 1996.
- [14] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. da. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Science*, Washington, v. 280, n. 5365, p. 886-889, May 1998.

- [15] CROS, C., POUCHARD, M., HAGENMULLER, P. Sur deux nouvelles phases du système silicium-sodium. *C. R. Acad. Sc.*, Paris, v. 260, n. 18, p. 4764-4767, mai 1965.
- [16] KASPER, J. S. et al. Clathrate structure of silicon $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 11$). *Science*, Washington, v. 150, n. 3704, p. 1713-1714, Dec. 1965.
- [17] PEROTTONI, C. A., HAINES, J., JORNADA, J. A. H. da. Crystal structure and phase transition in the defect pyrochlore NH_4NbWO_6 . *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 141, n. 2, p. 537-545, Dec. 1998.
- [18] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, Copenhagen, v. 32, n. 2, p. 751-767, Sept. 1976.
- [19] LI, H. et al. Supertetrahedral sulfide crystals with giant cavities and channels. *Science*, Washington, v. 283, n. 5405, p. 1145-1147, Feb. 1999.
- [20] SLOANE, N. J. A. Kepler's conjecture confirmed. *Nature*, London, v. 395, n. 6701, p. 435-436, Oct. 1998.
- [21] CIPRA, B. Packing challenge mastered at last. *Science*, Washington, v. 281, n. 5381, p. 1267, Aug. 1998.
- [22] STEWART, I. Proof and beauty. *New Scientist*, London, v. 162, n. 2192, p. 29-32, June 1999.
- [23] HALES, T. C. The Kepler conjecture. Disponível em: <<http://www.math.lsa.umich.edu/~hales/countdown>>. Acesso em: 13 jun. 2000.
- [24] CHUI, S. S. Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, Washington, v. 283, n. 5405, p. 1148-1150, Feb. 1999.
- [25] EDELSTEIN, A. S., CAMMARATA, R. C. (Eds.) *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1996.
- [26] BREEN, T. L. et al. Design and self-assembly of open, regular, 3D mesostructures. *Science*, Washington, v. 284, n. 5416, p. 948-951, May 1999.
- [27] HOLLAND, B. T., BLANFORD, C. F., STEIN, A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, Washington, v. 281, n. 5376, p. 538-540, July 1998.
- [28] YANG, P. et al. Hierarchically ordered oxides. *Science*, Washington, v. 282, n. 5397, p. 2244-2246, Dec. 1998.
- [29] ZAKHIDOV, A. A. et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science*, Washington, v. 282, n. 5390, p. 897-901, Oct. 1998.
- [30] TAKEDA, N. et al. A nanometre-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components. *Nature*, London, v. 398, n. 6730, p. 794-796, Apr. 1999.
- [31] OLENYUK, B. et al. Self-assembly of nanoscale cuboctahedra by coordination chemistry. *Nature*, London, v. 398, n. 6730, p. 796-799, Apr. 1999.
- [32] FÉREY, G., CHEETHAM, A. K. Prospects for giant pores. *Science*, Washington, v. 283, n. 5405, p. 1125-1126, Feb. 1999.
- [33] CAMPBELL, M. et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, London, v. 404, n. 6773, p. 53-56, Mar. 2000.
- [34] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 2. ed. New York: John Wiley 1985.
- [35] JAYARAMAN, A. The diamond-anvil high-pressure cell. *Scientific American*, New York, v. 250, n. 4, p. 42-50, Apr. 1984.

- [36] STIXRUDE, L., COHEN, R. E., HEMLEY, R. J. Theory of minerals at high pressure. In: HEMLEY, R. J. (Ed.) *Ultrahigh-pressure mineralogy*. Washington: Mineralogical Society of America, 1998. p. 639-671. (Reviews in Mineralogy, 37).
- [37] SHARP, T. G. et al. A post-stishovite SiO₂ polymorph in the meteorite Shergotty: implications for impact events. *Science*, Washington, v. 284, n. 5419, p. 1511-1513, May 1999.
- [38] DEMUTH, Th. et al. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 11, n. 19, p. 3833-3874, May 1999.
- [39] ANDRAULT, D. et al. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science*, Washington, v. 282, n. 5389, p. 720-724, Oct. 1998.
- [40] HEMLEY, R. J., ASHCROFT, N. W. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences. *Physics Today*, Woodbury, v. 51, n. 8, p. 26-32, Aug. 1998.
- [41] VOS, W. L. et al. A high-pressure van der Waals compound in solid nitrogen-helium mixtures. *Nature*, London, v. 358, n. 6381, p. 46-48, July 1992.
- [42] SCHOUTEN, J. A. Recent advances in the study of high-pressure binary systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 7, n. 3, p. 469-482, Jan. 1995.
- [43] LOUBEYRE, P., JEAN-LOUIS, M., LeTOULLEC, R. High pressure measurements of the He-Ne binary phase diagram at 296 K: evidence for the stability of a stoichiometric Ne(He)₂ solid. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 70, n. 2, p. 178-181, Jan. 1993.
- [44] MARTIN, R. M. Simple metals under pressure. *Nature*, London, v. 400, n. 6740, p. 117-119, July 1999.
- [45] NELLIS, W. J. Metastable solid metallic hydrogen. *Philos. Mag. B*, London, v. 79, n. 4, p. 655-661, Apr. 1999.
- [46] MAO, H. K., HEMLEY, R. J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. *Rev. Mod. Phys.*, Woodbury, v. 66, n. 2, p. 671-692, Apr. 1994.
- [47] KITAMURA, H. et al. Quantum distribution of protons in solid molecular hydrogen at megabar pressures. *Nature*, London, v. 404, n. 6775, p. 259-262, Mar. 2000.
- [48] HEMLEY, R. J. The element of uncertainty. *Nature*, London, v. 404, n. 6775, p. 240-241, Mar. 2000.
- [49] NARAYANA, C. et al., Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal. *Nature*, London, v. 393, n. 6680, p. 46-49, May 1998.
- [50] WEIR, S. T., MITCHELL, A. C., NELLIS, W. J. Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4Mbar). *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 76, n. 11, p. 1860-1863, Mar. 1996.
- [51] NELLIS, W. J. Metallic hydrogen at high pressures and temperatures in Jupiter. *Chemistry: A European J.*, Weinheim, v. 3, n. 12, p. 1921-1924, Dec. 1997.
- [52] NEATON, J. B., ASHCROFT, N. W. Pairing in dense lithium. *Nature*, London, v. 400, p. 141-144, July 1999.
- [53] BRIDGMAN, P. W. *Collected experimental papers*. Cambridge: Harvard University Press, 1964.
- [54] JEANLOZ, R. Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperatures. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Palo Alto, v. 40, p. 237-259, 1989.
- [55] HAZEN, R. M., FINGER, L. W. Crystals at high pressure. *Scientific American*, New York, v. 252, n. 5, p. 84-91, May 1985.
- [56] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, New York, v. 55, n. 1, p. 65-108, Jan. 1983.

- [57] JAYARAMAN, A. Ultrahigh pressures. *Rev. Sci. Instrum*, Woodbury, v. 57, n. 6, p. 1013-1031, June 1986.
- [58] SCHILLING, J. S. The use of high pressure in basic, materials, and life sciences. *Hyperfine Interactions*, Bussum, v. 128, n. 1-3, p. 3-27, 2000.
- [59] SCHILLING, J. S. The use of high pressure in basic and materials science. *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, v. 59, n. 4, p. 553-568, Apr. 1998.
- [60] BADDING, J. V. High-pressure synthesis, characterization and tuning of solid state materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 28, p. 631-658, 1998.
- [61] LIU, A. Y., COHEN, M. L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, Washington, v. 245, n. 4920, p. 841-842, Aug. 1989.
- [62] COHEN, M. L. Structural, electronic and optical properties of carbon nitride. *Mater. Sci. Eng. A*, Lausanne, v. 209, n. 1/2, p. 1-4, May 1996.
- [63] LÉGER, J. M., HAINES, J. The search for superhard materials. *Endeavour*, Amsterdam, v. 21, n. 3, p. 121-124, Sept. 1997.
- [64] LÉGER, J. M. et al. Discovery of the hardest known oxide. *Nature*, London, v. 383, p. 401, Oct. 1996.
- [65] COSTA, T. M. H. *Compactação em alta pressão de pós nanométricos de gel de sílica e de alumina γ* . Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UFRGS, 1997. Tese.
- [66] IOTA, V., YOO, C. S., CYNN, H. Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures. *Science*, Washington, v. 283, n. 5407, p. 1510-1513, Mar. 1999.
- [67] SERRA, S. et al. Pressure-induced solid carbonates from molecular CO₂ by computer simulation. *Science*, Washington, v. 284, n. 5415, p. 788-790, Apr. 1999.
- [68] YOO, C. S. et al. Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: "superhard" polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 83, n. 26, p. 5527-5530, Dec. 1999.
- [69] DONG, J., TOMFOHR, J. K., SANKEY, O. F. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, Washington, v. 287, n. 5450, p. 11a, Jan. 2000.
- [70] CAVAZZONI, C., et al. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, Washington, v. 287, n. 5450, p. 11a, Jan. 2000. Resposta.
- [71] YOO, C. S. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, Washington, v. 287, n. 5450, p. 11a, Jan. 2000. Resposta.
- [72] BADDING, J. V., PARKER, L. J., NESTING, D. C. High pressure synthesis of metastable materials. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 117, n. 2, p. 229-235, July 1995.
- [73] GALLARDO, P. G. *Etude par diffraction X du tellurure de mercure HgTe sous haute pressions et temperatures*. Paris: Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1995. These.
- [74] SHERMAN, W. F., STADTMULLER, A. A. *Experimental techniques in high-pressure research*. London: John Wiley, 1987.
- [75] EREMETS, M. *High pressure experimental methods*. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [76] SANTOS, S. I. *Síntese de diamantes friáveis e sua nacionalização*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais - UFRGS, 1997. Diss. mest. Engenharia.
- [77] KINDLEIN Jr., W. *Estudo da síntese e caracterização de pó de diamante obtido por altas pressões*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais - UFRGS, 1999. Tese.

- [78] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 46, n. 8, p. 973-979, Aug. 1975.
- [79] PEREIRA, A. S. *Estabilidade de fases de ZrO_2 sob altas pressões*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física - UFRGS, 1995. Tese.
- [80] SEAL, M. Diamond anvils. *High Temp.-High Pressures*, London, v. 16, n. 5, p. 573-579, 1984.
- [81] DUNSTAN, D. J., SPAIN, I. L. The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Bristol, v. 22, n. 11, p. 913-923, Nov. 1989.
- [82] SPAIN, I. L., DUNSTAN, D. J. The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Bristol, v. 22, n. 11, 923-933, Nov. 1989.
- [83] FUJISHIRO, I. et al. Viscosities and glass transition pressures in the methanol-ethanol-water system. In: BACKMAN, C.-M., JOHANNISSON, T., TEGNÉR, L. (Eds.) *High pressure in research and industry*. Uppsala: Arkitek Tkopia, 1982. v.2, p. 608-611.
- [84] RAGAN, D. D., CLARKE, D. R., SCHIFERL, D. Silicone fluid as a high-pressure medium in diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 67, n. 2, p. 494-496, Feb. 1996.
- [85] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S., BARNETT, J. D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 44, n. 12, p. 5377-5382, Dec. 1973.
- [86] OTTO, J. W., VASSILIOU, J. K., FROMMEYER, G. Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. I. Hydrostatic limits of 4:1 methanol-ethanol and paraffin oil. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 57, n. 6, p. 3253-3263, Feb. 1998.
- [87] SINGH, A. K. et al. Estimation of single-crystal elastic moduli from polycrystalline x-ray diffraction at high pressure: application to FeO and iron. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 80, n. 10, p. 2157-2160, Mar. 1998.
- [88] PIERMARINI, G. J. et al. Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 Kbar. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 46, n. 6, p. 2774-2780, June 1975.
- [89] DECKER, D. L. Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 36, n. 1, p. 157-161, Jan. 1965.
- [90] DECKER, D. L. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 42, n. 8, p. 3239-3244, July 1971.
- [91] BROWN, J. M. The NaCl pressure standard. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 10, p. 5801-5808, Nov. 1999.
- [92] MAO, H. K. et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 49, n. 6, p. 3276-3283, June 1978.
- [93] CHEN, N. H., SILVERA, I. F. Excitation of ruby fluorescence at multimegabar pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 67, n. 12, p. 4275-4278, Dec. 1996.
- [94] MUNRO, R. G., et al. Model line-shape analysis for the ruby R lines used for pressure measurement. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 165-169, Jan. 1985.
- [95] CAUBLE, R. et al. Absolute equation-of-state data in the 10-40 Mbar (1-4 TPa) regime. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 80, n. 6, p. 1248-1251, Feb. 1998.
- [96] BRISTER, K. X-ray diffraction and absorption at extreme pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 68, n. 4, p. 1629-1647, Apr. 1997.

- [97] GOGOTSI, Y. G., KAILER, A., NICKEL, K. G. Transformation of diamond to graphite. *Nature*, London, v. 401, n. 6754, p. 663-664, Oct. 1999.
- [98] GOGOTSI, Y. et al. Microindentation device for *in situ* study of pressure-induced phase transformations. *Rev. Sci. Instrum.*, Melville, v. 70, n. 12, p. 4612-4617, Dec. 1999.
- [99] GOGOTSI, Y. G., KAILER, A., NICKEL, K. G. Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations. *Mater. Res. Innovat.*, Berlin, v. 1, n. 1, p. 3-9, June 1997.
- [100] JORNADA, J. A. H. da et al. Phase transition and compression of LiNbO_3 under static high pressure. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 3, p. 842-844, Feb. 1985.
- [101] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2.ed. New York: John Wiley, 1974.
- [102] BAUBLITZ Jr., M. A., ARNOLD, V., RUOFF, A. L. Energy dispersive x-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 52, n. 11, p. 1616-1624, Nov. 1981.
- [103] GILFRICH, J. V., BIRKS, L. S. Spectral distribution of X-rays tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis. *Anal. Chem.*, Washington, v. 40, n. 7, p. 1077-1080, June 1968.
- [104] PARISE, J. B. et al. In situ studies of the properties of materials under high-pressure and temperature conditions using multi-anvil apparatus and synchrotron x-rays. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 28, p. 349-374, 1998.
- [105] ADAMS, D. M. X-ray powder diffraction and high pressure physics. In: PROCEEDINGS OF THE SCOTTISH UNIVERSITIES' SUMMER SCHOOL IN PHYSICS, 30, 1985, Aberdeen. *Synchrotron radiation sources and their applications*, edited by GREAVES, G. N., MUNRO, I. H. Edinburg: Edinburg University, 1989. p. 247.
- [106] McMILLAN, P. F., HOFMEISTER, A. M. Infrared and Raman spectroscopy. In: HAWTHORNE, F. C. (ed.) *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Washington: Mineralogical Society of America, 1988, p. 99-159. (Reviews in Mineralogy, 18).
- [107] HOLZAPFEL, W. B. Physics of solids under strong compression. *Rep. Prog. Phys.*, Bristol, v. 59, n. 1, p. 29-90, Jan. 1996.
- [108] DUFFY, T. S., WANG, Y. Pressure-volume-temperature equations of state. In: HEMLEY, R. J. (ed.) *Ultrahigh-pressure mineralogy*. Washington: Mineralogical Society of America, 1998, p. 425-457. (Reviews in Mineralogy, 37).
- [109] BUKOWINSKI, M. S. T. Phonons rewrite structural recipes. *Nature*, London, v. 398, n. 6726, p. 372-373, Apr. 1999.
- [110] VINET, P. et al. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, London, v. 19, n. 20, p. L467-L473, July 1986.
- [111] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York: Saunders College Publishing, 1976.
- [112] JEANLOZ, R. Finite-strain equation of state for high-pressure phases. *Geophys. Res. Lett.*, Washington, v. 8, n. 12, p. 1219-1222, 1981.
- [113] KOHN, W. Nobel lecture: electronic structure of matter - wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, Melville, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, Oct. 1999.
- [114] POPLE, J. A. Nobel lecture: quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, Melville, v. 71, n. 5, p. 1267-1274, Oct. 1999.
- [115] CEPERLEY, D. M. Microscopic simulations in physics. *Rev. Mod. Phys.*, Melville, v. 71, p. S438-S443, Mar. 1999. n. esp.

- [116] PISANI, C. Software for the quantum-mechanical simulation of the properties of crystalline materials: state of the art and prospects. *J. Mol. Struct.*, Amsterdam, v. 463, n. 1/2, p. 125-137, Apr. 1999.
- [117] PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, Woodbury, v. 64, n. 4, p. 1045-1097, Oct. 1992.
- [118] MAY, M. Quantum melting pots. *New Scientist*, London, v. 161, n. 2171, p. 34-37, Jan. 1999.
- [119] BERNHOLC, J. Computational materials science: the era of applied quantum mechanics. *Physics Today*, Melville, v. 52, n. 9, p. 30-35, Sept. 1999.
- [120] GILLAN, M. J. The virtual matter laboratory. *Contemporary Physics*, London, v. 38, n. 2, p. 115-130, Mar./Apr. 1997.
- [121] COHEN, M. L. Predicting new materials and their properties. *Solid State Commun.*, New York, v. 107, n. 11, p. 589-596, Aug. 1998.
- [122] HONIG, J. M. (Chair.) Proceedings of the workshop on the present status and future developments of solid state chemistry and materials, 1998, Arlington. Disponível em: <<http://www-chem.ucdavis.edu/groups/kauzlarich/dmr/NSFWork98.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2000.
- [123] LAIO, A. et al. Physics of iron at earth's core conditions. *Science*, Washington, v. 287, n. 5455, p. 1027-1030, Feb. 2000.
- [124] BUKOWINSKI, M. S. Taking the core temperature. *Nature*, London, v. 401, n. 6752, p. 432-433, Sept. 1999.
- [125] ALFÈ, D., GILLAN, M. J., PRICE, G. D. The melting curve of iron at the pressures of the Earth's core from ab initio calculations. *Nature*, London, v. 401, n. 6752, p. 462-464, Sept. 1999.
- [126] CAVAZZONI, C. et al. Superionic and metallic states of water and ammonia at giant planet conditions. *Science*, Washington, v. 283, n. 5398, p. 44-46, Jan. 1999.
- [127] DOVESI, R. et al. *CRYSTAL95 user's manual*. Torino: Universidade de Torino, 1996.
- [128] PISANI, C., DOVESI, R., ROETTI, C. *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*. Berlin: Springer-Verlag, 1988. (Lecture Notes in Chemistry, 48).
- [129] PERE, J., GELIZÉ-DUVIGNAU, M., LICHANOT, A. Comparison of Hartree-Fock and density functional theory structure factors and charge density in diamond, silicon and germanium. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 11, n. 30, p. 5827-5843, Aug. 1999.
- [130] CAUSÀ, M., ZUPAN, A. Density functional LCAO calculation of periodic systems. A posteriori correction of the Hartree-Fock energy of covalent and ionic crystals. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 220, n. 3/5, p. 145-153, Apr. 1994.
- [131] WELLS, A. F. *Structural inorganic chemistry*. 2.ed. Oxford: Oxford University Press, 1950. p. 502.
- [132] MURPHY, D. W., DYE, J. L., ZAHURAK, S. M. Alkali-metal insertion in the pyrochlore structure. *Inorg. Chem.*, Washington, v. 22, n. 25, p. 3679-3681, Dec. 1983.
- [133] KOLPAKOVA, N. N. et al. Isostructural phase transition in the cubic oxide pyrochlore $Cd_2Nb_2O_7$. *Solid State Commun.*, Oxford, v. 79, n. 9, p. 707-710, Sept. 1991.
- [134] BARKER, W. W. et al. Crystal chemistry of oxide pyrochlores. In: EYRING, L., O'KEEFE, M. (Eds.) *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*. Amsterdam: North-Holland, 1970.
- [135] CHAKOUMAKOS, B. C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $A_2B_2X_6Y$. *J. Solid State Chem.*, New York, v. 53, n. 1, p. 120-129, June 1984.

- [136] KUNTZ, M. R. *Untersuchung des mechanismus der protonenleitung in NH_4TaWO_6 und NH_4NbWO_6* . Erlangen: Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 1988. These.
- [137] HINRICHS, R. *Impendanzspektroskopie an protonenleitern unter hohem druck*. Erlangen: Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 1995. These.
- [138] HINRICHS, R., TOMANDL, G., JORNADA, J. A. H. da. Dependence of proton conductivity in NH_4NbWO_6 on high hydrostatic pressure. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 77, p. 257-262, Apr. 1995.
- [139] HOOGERS, G. Fuel cells: power for the future. *Physics World*, London, v. 11, n. 8, p. 31-36, Aug. 1998.
- [140] BABEL, D., PAUSEWANG, G., VIEBAHN, W. Die struktur einiger fluoride, oxide und oxidfluorid AMe_2X_6 : der $RbNiCrF_6$ -typ. *Z. Naturforsch. B*, Tubingen, v. 22, n. 11, p. 1219-1220, 1967.
- [141] DARRIET, B. et al. Sur quelques nouveaux pyrochlores des systemes MTO_3-WO_3 et MTO_3-TeO_3 ($M=K, Rb, Cs, Tl$; $T=Nb, Ta$). *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 6, n. 12, p. 1305-1316, 1971.
- [142] ORY, G. et al. Localisation des cations monovalents dans les pyrochlores $A^I B_2 X_6$ ($A^I=Rb, Cs, Tl$): mise en évidence de nouvelles positions cristallographiques dans le cas du thallium. *C. R. Acad. Sc. Paris C*, Paris, v. 273, n. 13, p. 747-750, sept. 1971.
- [143] FOURQUET, J. L., JACOBONI, C., PAPE, R. Les pyrochlores $A^I B_2 X_6$: mise en évidence de l'occupation par le cation A^I de nouvelles positions cristallographiques dans le group d'espace $Fd\bar{3}m$. *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 8, n. 4, p. 393-403, 1973.
- [144] LONGO, J. M., RACCAH, P. M., GOODENOUGH, J. B. $Pb_2M_2O_{7-x}$ ($M=Ru, Ir, Re$) - Preparation and properties of oxigen deficient pyrochlores. *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 4, n. 3, p. 191, 1969.
- [145] MEGAW, H. D. *Ferroelectricity in crystals*. London: Methuen, 1957.
- [146] JONA, F., SHIRANE, G., PEPINSKY, R. Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric $Cd_2Nb_2O_7$ and related compounds. *Phys. Rev.*, New York, v. 98, n. 4, p. 903-909, May 1955.
- [147] JAYARAMAN, A. et al. High-pressure Raman and optical absorption studies on lead pyroniobate ($Pb_2Nb_2O_7$) and pressure-induced phase transitions. *J. Phys. Chem.*, Washington, v. 94, n. 3, p. 1091-1094, Feb. 1990.
- [148] BRUNNER, D. G., TOMANDL, G. A new proton-conducting ceramic. II. Preparation of proton-conducting NH_4NbWO_6 and NH_4TaWO_6 . *Adv. Ceram. Mater.*, Westerville, v. 2, n. 4, p. 794-797, Oct. 1987.
- [149] GROULT, D., MICHEL, C., RAVEAU, B. Sur l'évolution thermiques des pyrochlores d'hydroxonium et d'ammonium H_3OMWO_6 , $H_4OM_2O_6$ et NH_4MWO_6 ($M=Nb, Ta$). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Oxford, v. 36, n. 1, p. 61-66, 1974.
- [150] KUNTZ, M., TOMANDL, G., HOSER, A. Investigation of ammonium sites in NH_4NbWO_6/ND_4NbWO_6 -ceramics by neutron powder diffraction. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 27, n. 4, p. 211-220, Aug. 1988.
- [151] LONSDALE, K. (Ed.) *International tables for x-ray crystallography*. Birmingham: Kynoch Press, 1968. v. 3.
- [152] MÖLLER, H. et al. NMR studies of molecular motion in various defect pyrochlores containing ammonium. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Deerfield Beach, v. 93, n. 2, p. 140-146, Feb. 1989.
- [153] TRUEBLOOD, K. N. et al. Atomic displacement parameter nomenclature report of a subcommittee on atomic displacement parameter nomenclature. *Acta Cryst. A*, Copenhagen, v. 52, n. 5, p. 770-781, Sept. 1996.

- [154] KUNTZ, M., TOMANDL, G., HOSER, A. Investigation of ammonium sites in proton conducting $\text{NH}_4\text{TaWO}_6/\text{ND}_4\text{TaWO}_6$ - ceramics by neutron powder diffraction. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 25, n. 2/3, p. 121-130, Nov. 1987.
- [155] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65, 1969.
- [156] McCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 32, n. 1, p. 36-50, Feb. 1999.
- [157] YOUNG, R. A. (ed.) *The Rietveld method*. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [158] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *Reference guide for the computer program FullProf*. Saclay: Laboratoire Léon Brillouin - CEA-CNRS, 1996.
- [159] FINGER, L. W., COX, D. E., JEPHCOAT, A. P. A correction for power diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 27, n. 6, p. 892-900, Dec. 1994.
- [160] ARANDA, M. A. G. et al. Effective correction of peak asymmetry: Rietveld refinement of high-resolution synchrotron powder data of $\text{Li}_{1.8}(\text{Hf}_{1.2}\text{Fe}_{0.8})(\text{PO}_4)_3$. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 31, n. 1, p. 16-21, Feb. 1998.
- [161] BÉRAR, J. F., BALDINOZZI, G. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, Copenhagen, v. 26, n. 1, p. 128-129, Feb. 1993.
- [162] LONSDALE, K. (Ed.) *International tables for x-ray crystallography*. Birmingham: Kynoch Press, 1968. v. 1.
- [163] LANDAU, L., LIFCHITZ, E. *Physique statistique*. Moscou: Mir, 1967.
- [164] BÄRNIGHAUSEN, H. Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry. *Commun. Match Math. Chem.*, Mülheim, v. 9, p. 139-175, 1980.
- [165] CHAPUIS, G. C. Symmetry relationships between crystal structures and their practical applications. In: PARTHÉ, E. (Ed.) *Modern perspectives in inorganic crystal chemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 1-16. (NATO ASI Series. Series C, Mathematical and Physical Sciences, 382).
- [166] FRANZEN, H. F. *Physical chemistry of inorganic crystalline solids*. Berlin: Springer-Verlag 1986.
- [167] KOVALEV, O. V. Possible changes of the symmetry O_h^7 during a second-order phase transition. *Sov. Phys. Solid State*, New York, v. 2, n. 6, p. 1105-1106, Dec. 1960.
- [168] BAUR, W. H., TILLMANN, E. How to avoid unnecessarily low symmetry in crystal structure determinations. *Acta Cryst. B*, Copenhagen, v. 42, n. 1, p. 95-111, Feb. 1986.
- [169] SALJE, E. K. H. Crystallography and structural phase transitions, an introduction. *Acta Cryst. A*, Copenhagen, v. 47, n. 5, p. 453-469, Sept. 1991.
- [170] STANLEY, H. E. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford: Clarendon, 1971.
- [171] ASTAF'EV, A. V. et al. Dielectric optical properties and ionic conductivity of crystals of TiNbWO_6 and RbNbWO_6 crystals. *Sov. Phys. Crystallogr.*, Woodbury, v. 31, p. 575-578, 1986.
- [172] BYDANOV, N. N. et al. Neutron-diffraction refinement of atomic structures of crystals of RbNbWO_6 and TiNbWO_6 . *Sov. Phys. Crystallogr.*, Woodbury, v. 32, p. 363-368, 1987.
- [173] LIPPINCOTT, E. R., CHROEDER, R. One-dimensional model of the hydrogen bond. *J. Chem. Phys.*, New York, v. 23, n. 6, p. 1099-1106, June 1955.

- [174] SEKIYA, T., YAMAMOTO, T., TORII, Y. Cation ordering in $(\text{NaLa})(\text{MgW})\text{O}_6$ with the perovskite structure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Tokyo, v. 57, n. 7, p. 1859-1862, 1984.
- [175] FAWCETT, T. G. *et al.* Establishing an instrumental peak profile calibration standard for powder diffraction analyses: international round robin conducted by the JCPDS-ICDD and the U.S. National Bureau of Standards. *Powder Diffraction*, Swarthmore, v. 3, n. 4, p. 209-218, Dec. 1988.
- [176] KUNZ, M., BROWN, I. D. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d^0 transition metals. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 115, n. 2, p. 395-406, Mar. 1995.
- [177] SLEIGHT, A. W. *et al.* Acentricity and phase transitions for some AM_2X_6 compounds. *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 13, n. 11, p. 1247-1250, 1978.
- [178] KAHLENBERG, V., BÖHM, H. X-ray diffraction investigation of the defect pyrochlore $\text{Bi}_{1.61}\text{Zn}_{0.18}\text{Ti}_{1.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_{6.62}$. *J. Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 223, n. 1, p. 142-146, May 1995.
- [179] ROUSE, R. C. *et al.* Structural studies of the natural antimonian pyrochlores. I. Mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 141, n. 2, p. 562-569, Dec. 1998.
- [180] KENNEDY, I., KENNEDY, B. J. Surface segregation and oxygen vacancy ordering in defect pyrochlores. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 130, n. 1, p. 81-89, Apr. 1997.
- [181] KENNEDY, B. J. Oxygen vacancies in pyrochlore oxides: powder neutron diffraction study of $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$ and $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 123, n. 1, p. 14-20, Apr. 1996.
- [182] BEYERLEIN, R. A. *et al.* Neutron diffraction investigation of ordered oxygen vacancies in the defect pyrochlores $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ and $\text{PbTiNb}_2\text{O}_{6.5}$. *J. Solid State Chem.*, New York, v. 51, n. 2, p. 253-265, Feb. 1984.
- [183] ALONSO, J. A. *et al.* Oxygen-vacancy disordering revised in the defect pyrochlores $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{0.5}\text{Sb}_{1.5})\text{O}_{6.5}$ and $\text{Pb}_2(\text{TiSb})\text{O}_{6.5}$. *Physica B*, Amsterdam, v. 156/157, p. 107-108, Jan./Feb. 1989.
- [184] ANGEL, R. J. New phenomena in minerals at high pressures. *Phase Transitions*, Reading, v. 59, n. 1/3, p. 105-119, 1996. pt. B.
- [185] CHRISTY, A. G. Isosymmetric structural phase transitions: phenomenology and examples. *Acta Cryst. B*, Copenhagen, v. 51, n. 5, p. 753-757, Oct. 1995.
- [186] DEFINITIONS of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.*, Oxford, v. 66, n. 3, p. 578-594, 1994.
- [187] HAZEN, R. M., FINGER, L. W. Compressibility of zeolite 4A is dependent on the molecular size of the hydrostatic pressure medium. *J. Appl. Phys.*, Woodbury v. 56, n. 6, p. 1838-1840, Sept. 1984.
- [188] HAZEN, R. M. Zeolite molecular sieve 4A: anomalous compressibility and volume discontinuities at high pressure. *Science*, Washington, v. 219, n. 4588, p. 1065-1067, Mar. 1983.
- [189] SAMARA, G. A. *et al.* Effects of pressure and ambient species on the orientational ordering in solid C_{60} . *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 8, p. 4756-4764, Feb. 1993.
- [190] KOEPKE, J., SCHULZ, H. Single crystal structure investigations under high-pressure of the mineral cordierite with an improved high-pressure cell. *Phys. Chem. Minerals*, New York, v. 13, n. 3, p. 165-173, 1986.
- [191] JAYARAMAN, A. *et al.* Pressure-induced intercalation and amorphization in the spin-Peierls compound CuGeO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 75, n. 12, p. 2356-2359, Sept. 1995.

- [192] GOÑI, A. R. et al. Pressure-temperature phase diagram of the spin-Peierls compound CuGeO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 77, n. 6, p. 1079-1082, Aug. 1996.
- [193] JAYARAMAN, A. et al. Pressure-induced phases in the spin-Peierls compound CuGeO_3 . *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, n. 9, p. 5694-5699, Mar. 1997.
- [194] NAKANO, S. et al. Pressure-induced intercalation of alcohol molecules into a layered titanate. *Chemistry of Materials*, Woodbury, v. 10, n. 8, p. 2044-2046, Aug. 1998.
- [195] POULET, H., MATHIEU, J. P. *Vibration spectra and symmetry of crystals*. New York: Gordon and Breach, 1976.
- [196] SCHIRBER, J. E., MOROSIN, B. "Compressibility collapse" transition in ReO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, New York, v. 42, n. 22, p. 1485-1487, May 1979.
- [197] SCHIRBER, J. E. et al. Structure of ReO_3 above the "compressibility collapse" transition. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 29, n. 7, p. 4150-4152, Apr. 1984.
- [198] HAZEN, R. M. et al. High-pressure crystal chemistry and phase transition of $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 6, n. 7, p. 1333-1344, Feb. 1994.
- [199] HAZEN, R. M., FINGER, L. W. Polyhedral tilting: a common type of pure displacive phase transition and its relationship to analcite at high pressure. *Phase Trans.*, London, v. 1, n. 1, p. 1-22, Sept. 1979.
- [200] BELLAMY, L. J. *The infrared spectra of complex molecules*. 2.ed. London: Chapman and Hall, 1980.
- [201] GORMAN, M. The evidence from infrared spectroscopy for hydrogen bonding. *J. Chem. Educ.*, New York, v. 34, p. 304-306, 1957.
- [202] PIMENTEL, G. C., SEDERHOLM, C. H. Correlation of infrared stretching frequencies and hydrogen bond distances in crystals. *J. Chem. Phys.*, New York, v. 24, n. 4, p. 639-641, Apr. 1956.
- [203] UNICHEM chemistry codes. Disponível em <<http://www.cesup.ufrgs.br>>. Acesso em 13 jun. 2000.
- [204] HAMANN, S. D., LINTON, M. Infrared spectra and phase transitions of solids under pressure, 1. *High Temperatures - High Pressures*, London, v. 7, n. 2, p. 165-175, 1975.
- [205] PANNETIER, J. Phase transition in RbNbWO_6 : the pyrochlore structure revisited. *Solid State Commun.*, Elmsford, v. 34, n. 6, p. 405-408, May 1980.
- [206] GANNE, M., TOURNOUX, M. Structure et anomalie dielectrique de $\text{Tl}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$. *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 10, n. 12, p. 1313-1317, 1975.
- [207] LE BAIL, A., DUROY, H., FOURQUET, J. L. Ab initio structure determination of LiSbWO_6 by x-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 23, n. 3, p. 447-452, Mar. 1988.
- [208] MOORE, W. J. *Físico-química*, . São Paulo: Edgard Blücher, 1980. v. 1.
- [209] GERWARD, L., OLSEN, J. S., BENEDICT, U. On the use of distorted fcc structures for describing high-pressure phases. *Physica B*, Amsterdam, v. 144, n. 1, p. 72-78, Dec. 1986.
- [210] REIS, K. P., RAMANAN, A., WHITTINGHAM, M. S. Synthesis of novel compounds with the pyrochlore and hexagonal tungsten bronze structures. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 96, n. 1, p. 31-47, Jan. 1992.
- [211] NIKIFOROV, L. G., URBANOVICH, S. I., SHUVALOV, V. V. A new type of polymorphism. *Russ. J. Phys. Chem.* v. 55, p. 1065-1066, 1981.
- [212] XU, Y., CARLSON, S., NORRESTAM, R. Single crystal diffraction studies of WO_3 at high pressures and the structure of a high-pressure WO_3 phase. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 132, n. 1, p. 123-130, Aug. 1997.

- [213] WOODWARD, P. M., SLEIGHT, A. W., VOGT, T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, v. 56, n. 10, p. 1305-1315, Oct. 1995.
- [214] WOODWARD, P. M., SLEIGHT, A. W. Ferroelectric tungsten trioxide. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 131, n. 1, p. 9-17, June 1997.
- [215] SALJE, E., VISWANATHAN, K. Physical properties and phase transitions in WO_3 . *Acta Cryst. A*, Copenhagen, v. 31, n. 3, p. 356-359, May 1975.
- [216] LOCHERER, K. R., SWAINSON, I. P., SALJE, E. K. H. Phase transitions in tungsten trioxide at high temperatures - a new look. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 11, n. 35, p. 6737-6756, Sept. 1999.
- [217] COUCOU, A., FIGLARZ, M. A new tungsten oxide with 3D tunnels: WO_3 with the pyrochlore-type structure. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 28/30, n. 2, p. 1762-1765, Sept. 1988.
- [218] NEDJAR, R. et al. Une nouvelle forme de trioxyde de tungstène: les oxydes WO_3 et $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ a structure pyrochlore. *Mat. Res. Bull.*, Oxford, v. 23, p. 91-97, Jan. 1988.
- [219] GUO, J. D., REIS, K. P., WHITTINGHAM, M. S. Open structure tungstates: synthesis, reactivity and ionic mobility. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 305-314, Aug. 1992.
- [220] HERNÁN, L. et al. Lithium insertion into pyrochlore WO_3 . *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 48, n. 3/4, p. 231-240, Nov. 1991.
- [221] GUO, J. D., WHITTINGHAM, M. S. Tungsten oxides and bronzes: synthesis, diffusion and reactivity. *Int. J. Mod. Phys. B*, Singapore, v. 7, n. 23/24, p. 4145-4164, Oct. 1993.
- [222] FIGLARZ, M. et al. Chimie douce and phase transitions. *Phase Trans. B*, Reading, v. 31, n. 1/4, p. 167-179, 1991.
- [223] HAZEN, R. M., FINGER, L. W. Compressibilities and high-pressure phase transitions of sodium tungstate perovskites (Na_xWO_3). *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 56, n. 2, p. 311-313, July 1984.
- [224] SERGHIOU, G., REICHMANN, H. -J., BOEHLER, R. Size criterion for amorphization of molecular ionic solids. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, N. 22, p. 14765-14769, June 1997.
- [225] MORÓN, M. C., PALACIO, F., CLARK, S. M. Pressure-induced structural phase transitions in the AMnF_4 series (A = Cs, Rb, K) studied by synchrotron x-ray powder diffraction: correlation between hydrostatic and chemical pressure. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 54, n. 10, p. 7052-7061, Sept. 1996.
- [226] TSE, J. S., KLUG, D. D. Anisotropy in the structure of pressure-induced disordered solids. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 70, n. 2, p. 174-177, Jan. 1993.
- [227] TSE, J. S. Mechanical instability in ice I_h . A mechanism for pressure-induced amorphization. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 96, n. 7, p. 5482-5487, Apr. 1992.
- [228] SCIORTINO, F. et al. Crystal stability limits at positive and negative pressures, and crystal-to-glass transitions. *Phys. Rev. E*, Woodbury, v. 52, n. 6, p. 6484-6491, Dec. 1995.
- [229] LYAPIN, A. G., BRAZHKIN, V. V. Pressure-induced lattice instability and solid-state amorphization. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 54, n. 17, p. 12036-12048, Nov. 1996.
- [230] KRUGER, M. B., JEANLOZ, R. Memory glass: an amorphous material formed from AlPO_4 . *Science*, Washington, v. 249, n. 4969, p. 647-649, Aug. 1990.

- [231] TSE, J. S. et al. The role of non-deformable units in pressure-induced reversible amorphization of clathrasils. *Nature*, London, v. 369, n. 6483, p. 724-727, June 1994.
- [232] MEADE, C., HEMLEY, R. J., MAO, H. K. High-pressure X-ray diffraction of SiO₂ glass. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 69, n. 9, p. 1387-1390, Aug. 1992.
- [233] SERGHIOU, G. C., WINTERS, R. R., HAMMACK, W. S. Pressure-induced amorphization and reduction of T-Nb₂O₅. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 22, p. 3311-3314, June 1992.
- [234] NGUYEN, J. H., KRUGER, M. B., JEANLOZ, R. Evidence for "partial" (sublattice) amorphization in Ca(OH)₂. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 78, n. 10, p. 1936-1939, Mar. 1997.
- [235] GILLET, P. et al. High-pressure behavior in α -AlPO₄: amorphization and the memory-glass effect. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 51, n. 17, p. 11262-11269, May 1995.
- [236] ROY, R., AGRAWAL, D. Thermal-expansion materials not so new. *Nature*, London, v. 388, n. 6641, p. 433-434, July 1997.
- [237] SCHILFGAARDE, M. van, ABRIKOSOV, I. A., JOHANSSON, B. Origin of the invar effect in iron-nickel alloys. *Nature*, London, v. 400, n. 6739, p. 46-49, July 1999.
- [238] GRAHAM, J. et al. A new ternary oxide, ZrW₂O₈. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, v. 42, n. 11, p. 570, 1959.
- [239] MARTINEK, C., HUMMEL, F. A. Linear thermal expansion of three tungstates. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, v. 51, n. 4, p. 227-228, 1968.
- [240] MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered α -alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, Westerville, v. 80, n. 8, p. 1919-1928, Aug. 1997.
- [241] EVANS, J. S. O. et al. Negative thermal expansion in ZrW₂O₈ and HfW₂O₈. *Chem. Mater.* v. 8, n. 12, p. 2809-2823, Dec. 1996.
- [242] EVANS, J. S. O., DAVID, W. I. F., SLEIGHT, A. W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion material ZrW₂O₈. *Acta Cryst. B*, Copenhagen, v. 55, n. 3, p. 333-340, June 1999.
- [243] AURAY, M., QUARTON, M., LEBLANC, M. Zirconium tungstate. *Acta Cryst. C*, Copenhagen, v. 51, n. 11, p. 2210-2213, Nov. 1995.
- [244] CHANG, L. L. Y., SCROGER, M. G., PHILLIPS, B. Condensed phase relations in the systems ZrO₂-WO₂-WO₃ and HfO₂-WO₂-WO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, Columbus, v. 50, n. 4, p. 211-215, Apr. 1967.
- [245] JORGENSEN, J. D. et al. Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transition in ZrW₂O₈. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 59, n. 1, p. 215-225, Jan. 1999.
- [246] EVANS, J. S. O. et al. Thermal expansion in the orthorhombic γ phase of ZrW₂O₈. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 21, p. 14643-14648, Dec. 1999.
- [247] WILKINSON, A. P., LIND, C., PATTANAIK, S. A new polymorph of ZrW₂O₈ prepared using nonhydrolytic sol-gel chemistry. *Chem. Mater.*, Washington, v. 11, n. 1, p. 101-108, Jan. 1999.
- [248] DOVE, M. T. Theory of displacive phase transitions in minerals. *Am. Mineral.*, Washington, v. 82, n. 3/4, p. 213-244, Mar./Apr. 1997.
- [249] HAMMONDS, K. D. et al. Rigid-unit phonon modes and structural phase transitions in *framework* silicates. *Am. Mineral.*, Washington, v. 81, p. 1057-1079, 1996.
- [250] DOVE, M. T., HEINE, V., HAMMONDS, K. D. Rigid unit modes in *framework* silicates. *Mineral. Mag.*, London, v. 59, n. 397, p. 629-639, Dec. 1995.
- [251] DOVE, M. T. et al. Distortions of *framework* structures. *Phase Trans.*, Reading, v. 58, p. 121-143, 1996.

- [252] GIDDY, A. P. et al. The determination of rigid-unit modes as potential soft modes for displacive phase transitions in *framework* crystal structures. *Acta Cryst. A*, Copenhagen, v. 49, n. 5, p. 697-703, Sept. 1993.
- [253] TAUTZ, F. S. et al. Rigid unit modes in the molecular dynamics simulation of quartz and the incommensurate phase transition. *Phys. Chem. Minerals*, New York, v. 18, n. 5, p. 326-336, 1991.
- [254] PRYDE, A. K. A. et al. Rigid unit modes and the negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Phase Trans.*, Reading, v. 61, n. 1/4, p. 141-153, 1997.
- [255] MITTAL, R., CHAPLOT, S. L. Lattice dynamical calculation of isotropic negative thermal expansion in ZrW_2O_8 over 0-1050 K. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 10, p. 7234-7237, Sept. 1999.
- [256] ERNST, G. et al. Phonon density of states and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Nature*, London, v. 396, n. 6707, p. 147-149, Nov. 1998.
- [257] RAMIREZ, A. P., KOWACH, G. R. Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 . *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 80, n. 22, p. 4903-4906, June 1998.
- [258] DAVID, W. I. F., EVANS, J. S. O., SLEIGHT, A. W. Direct evidence for a low-frequency phonon mode mechanism in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 . *Europhys. Lett.*, Les Ulis, v. 46, n. 5, p. 661-666, June 1999.
- [259] EVANS, J. S. O., MARY, T. A., SLEIGHT, A. W. Negative thermal expansion materials. *Physica B*, Amsterdam, v. 241/243, p. 311-316, Dec. 1997.
- [260] PRYDE, A. K. A., DOVE, M. T., HEINE, V. Simulation studies of ZrW_2O_8 at high pressure. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 10, n. 38, p. 8417-8428, Sept. 1998.
- [261] LEE, J. D. *Química inorgânica*. São Paulo: Edgard Blücher, 1980.
- [262] NASKAR, M. K., GANGULI, D. Range of metastability of tetragonal zirconia in some rare earth doped zirconia fibers. *J. Mat. Sci. Lett.*, Dordrecht, v. 17, n. 23, p. 1971-1973, Dec. 1998.
- [263] HAGAN, M. *Clathrate inclusion compounds*. London: Reinhold Publishing, 1962.
- [264] CROS, C. The formation of clathrates. In: ZUCKERMAN, J. J., HAGEN, A. P. (Eds.), *Inorganic reactions and methods*. New York: VCH Publishers, 1990. v. 17, p. 209.
- [265] MÜLLER, A., REUTER, H., DILLINGER, S. Supramolecular inorganic chemistry: small guests in small and large hosts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Deerfield Beach, v. 34, n. 21, p. 2328-2361, Nov. 1995.
- [266] BETHUNE, D. S. et al. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. *Nature*, London, v. 366, n. 6451, p. 123-128, Nov. 1993.
- [267] WEAIRE, D., PHELAN, R. A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces. *Phil. Mag. Lett.*, London, v. 69, n. 2, p. 107-110, Feb. 1994.
- [268] CROS, C. et al. Sur deux composés du potassium isotopes de l'hydrate de krypton. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Paris, n. 7, p. 2737-2742, 1968.
- [269] CROS, C., POUCHARD, M., HAGENMULLER, P. Sur une nouvelle famille de clathrates minéraux isotopes des hydrates de gaz et de liquides. Interprétation des résultats obtenus. *J. Solid State Chem.*, New York, v. 2, n. 4, p. 570-581, Dec. 1970.
- [270] CROS, C., POUCHARD, M., HAGENMULLER, P. Sur deux nouvelles structures du silicium et du germanium de type clathrate. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Paris, n. 2, p. 379-386, 1971.

- [271] SAN-MIGUEL, A. et al. M. High pressure behavior of silicon clathrates: a new class of low compressibility materials. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 83, n. 25, p. 5290-5293, Dec. 1999.
- [272] YAMANAKA, S. et al. Preparation of barium-containing silicon clathrate compound. *Fullerene Science Tech.*, New York, v. 3, n. 1, p. 21-28, 1995.
- [273] KAWAJI, H. et al. Superconductivity in the silicon clathrate compound $(\text{Na,Ba})_x\text{Si}_{46}$. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 74, n. 8, p. 1427-1429, Feb. 1995.
- [274] BRYAN, J. D. et al. Superconductivity in germanium clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 5, p. 3064-3067, Aug. 1999.
- [275] YAMANAKA, S. et al. Preparation and superconductivity of barium containing silicon clathrate compound, $(\text{Ba,K})_x\text{Si}_{46}$. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, Montrouge, v. 32, n. 7/8, p. 799-807, 1995.
- [276] HERRMANN, R. F. W. et al. Superconductivity in silicon based barium-inclusion clathrates. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 283, n. 1/2, p. 29-32, Jan. 1998.
- [277] COHN, J. L. et al. Glasslike heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 82, n. 4, p. 779-782, Jan. 1999.
- [278] NOLAS, G. S. et al. Semiconducting Ge clathrates: promising candidates for thermoelectric applications. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 73, n. 2, p. 178-180, July 1998.
- [279] SALES, B. C., CHAKOUMAKOS, B. C., MANDRUS, D. Atomic displacement parameters and the lattice thermal conductivity of clathrate-like thermoelectric compounds. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 146, n. 2, p. 528-532, Sept. 1999.
- [280] TRITT, T. M. Holey and unholey semiconductors. *Science*, Washington, v. 283, n. 5403, p. 804-805, Feb. 1999.
- [281] NOLAS, G. S., MORELLI, D. T., TRITT, T. M. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 29, p.89-116, 1999.
- [282] KEPPENS, V. et al. Localized vibrational modes in metallic solids. *Nature*, London, v. 395, n. 6705, p. 876-878, Oct. 1998.
- [283] SALES, B. C., MANDRUS, D., WILLIAMS, R. K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science*, Washington, v. 272, n. 5266, p. 1325-1328, May 1996.
- [284] BENEDEK, G., GALVANI, E., SANGUINETTI, S. A hypothetical new class of superhard materials. *Il Nuovo Cimento*, Bologna, v. 17, n. 1, p. 97-102, gen. 1995.
- [285] SAITO, S., OSHIYAMA, A. Electronic structure of Si_{46} and $\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{Si}_{46}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 51, n. 4, p. 2628-2631, Jan. 1995.
- [286] ROY, S. B., SIM, K. E., CAPLIN, A. D. The insulator-to-metal transition in Si-Na 'clathrate' compounds: a search for superconductivity. *Phil. Mag. B*, London, v. 65, n. 6, p. 1445-1450, June 1992.
- [287] YAHIRO, H. et al. An ESR study on the thermal electron excitation of a sodium atom incorporated in a silicon clathrate compound. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 246, n. 1/2, p. 167-170, Nov. 1995.
- [288] GRYKO, J., McMILLAN, P. F., SANKEY, O. F. NMR studies of Na atoms in silicon clathrate compounds. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 54, n. 5, p. 3037-3039, Aug. 1996.
- [289] SHIMIZU, F., MANIWA, Y., KUME, K. NMR study in the superconducting silicon clathrate compound $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{Si}_{46}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 54, n. 18, p. 13242-13246, Nov. 1996.

- [290] FANG, S. L. et al. Raman scattering from vibrational modes in Si₄₆ clathrates. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 57, n. 13, p. 7686-7693, Apr. 1998.
- [291] GUYOT, Y. et al. Raman scattering of silicon clathrates. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 57, n. 16, p. R9475-R9477, Apr. 1998.
- [292] RENY, E. et al. Structural characterizations of the Na_xSi₁₃₆ and Na₈Si₄₆ silicon clathrates using the Rietveld method. *J. Mater. Chem.*, Cambridge, v. 8, n. 12, p. 2839-2844, Dec. 1998.
- [293] MÉLINON, P. et al. Electronic signature of the pentagonal rings in silicon clathrate phases: comparison with cluste-assembled films. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 58, n. 19, p. 12590-12593, Nov. 1998.
- [294] GRYKO, J. et al. Temperature-dependent ²³Na Knight shifts and sharply peaked structure in the electronic densities of states of Na-Si clathrates. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 57, n. 7, p. 4172-4179, Feb. 1998.
- [295] MÉLINON, P. et al. Phonon density of states of silicon clathrates: characteristic width narrowing effect with respect to the diamond phase. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 59, n. 15, p. 10099-10104, Apr. 1999.
- [296] RAMACHANDRAN, G. K. et al. Synthesis and x-ray characterization of silicon clathrates. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 145, n. 2, p. 716-730, July 1999.
- [297] GUYOT, Y. et al. Grüneisen parameters for silicon clathrates determined by Raman scattering. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 21, p. 14507-14509, Dec. 1999.
- [298] RAMACHANDRAN, G. K. et al. ²⁹Si NMR study on the stoichiometry of the silicon clathrate Na₈Si₄₆. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 17, p.12294-12298, Nov. 1999.
- [299] NESPER, R., VOGEL, K., BLÖCHL, P. E. Hypothetical carbon modifications derived from zeolite frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v. 32, n. 5, p. 701-703, May 1993.
- [300] DENKOV, A. A. et al. Theoretical investigation of alkali-metal doping in Si clathrates. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 50, n. 23, p. 17001-17008, Dec. 1994.
- [301] ADAMS, G. et al. Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures. *Phys. Rev. B*, Woodbury v. 49, n. 12, p. 8048-8053, Mar. 1994.
- [302] BENEDEK, G. et al. Hollow diamonds: stability and elastic properties. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 244, p. 339-344, Oct. 1995.
- [303] BENEDEK, G., COLOMBO, L. Hollow diamonds from fullerenes. *Mat. Sci. Forum*, Zurich, v. 232, p. 247-273, 1996.
- [304] MENON, M., RICHTER, E., SUBBASWAMY, K. R. Structural and vibrational properties of Si clathrates in a generalized tight-binding molecular-dynamics scheme. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 56, n. 19, p. 12290-12295, Nov. 1997.
- [305] SMELYANSKY, V. I., TSE, J. S. The electronic structure of metallo-silicon clathrates Na_xSi₁₃₆ (x=0, 4, 8, 16 and 24). *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 264, n. 5, p. 459-465, Jan. 1997.
- [306] KAHN, D., LU, J. P. Structural properties and vibrational modes of Si₃₄ and Si₄₆ clathrates. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 56, n. 21, p. 13898-13901, Dec. 1997.
- [307] O'KEEFE, M., ADAMS, G. B., SANKEY, O. F. Duals of Frank-Kasper structures as C, Si and Ge clathrates: energetics and structure. *Phil. Mag. Lett.*, London, v. 78, n. 1, p. 21-28, July 1998.
- [308] DONG, J., SANKEY, O. F. Theoretical study of two expanded phases of crystalline germanium: clathrate-I and clathrate-II. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 11, n. 32, p. 6129-6145, Aug. 1999.

- [309] DONG, J., SANKEY, O., KERN, G. Theoretical study of the vibrational modes and their pressure dependence in the pure clathrate-II silicon framework. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 2, p. 950-958, July 1999.
- [310] HERMANN, R. F. W. et al. Electronic structure of Si and Ge gold-doped clathrates. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 19, p. 13245-13248, Nov. 1999.
- [311] BLAKE, N. P. et al. Why clathrates are good thermoelectrics: a theoretical study of $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *J. Chem. Phys.*, Melville, v. 111, n. 7, p. 3133-3144, Aug. 1999.
- [312] ZHAO, J. et al. Structural and electronic properties of germanium clathrates Ge_{46} and K_8Ge_{46} . *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. n. 20, p. 14177-14181, Nov. 1999.
- [313] SEKKAL, W. Molecular-dynamics simulation of carbon in the clathrate structures. *Mater. Sci. Eng. B*, Amsterdam, v. 64, n. 2, p. 123-129, Sept. 1999.
- [314] RENY, E. *Les clathrates $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ et $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$: vers un nouveau silicium*. Bordeaux: Universite Bordeaux I, 1999. These.
- [315] BUNDY, F. P., KASPER, J. S. Electrical behaviour of sodium-silicon clathrates at very high pressures. *High Temperatures - High Pressures*, London, v. 2, n. 4, p. 429-436, 1970.
- [316] BADZIAN, A. et al. Silicon carbonitride: a rival to cubic boron nitride. *Diamond Relat. Mater.*, Lausanne, v. 7, n. 10, p. 1519-1525, Oct. 1998.
- [317] BINKLEY, J. S. et al. Self-consistent molecular-orbital methods. 21. Small split-valence basis-sets for 1st-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, v. 102, n. 3, p. 939-947, 1980.
- [318] GORDON, M. S. et al. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. small split-valence basis-sets for 2nd-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, v. 104, n. 10, p. 2797-2803, 1982.
- [319] PRENCIPE, M. et al. Ab initio study of the structural properties of LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, and KCl. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 51, n. 6, p. 3391-3396, Feb. 1995.
- [320] TOWLER, M. Disponível em: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_sets/Ba_basis.txt>. Acesso em: 13 jun. 2000.
- [321] ATKINS, P. W., FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [322] BUNGE, C. F., BARRIENTOS, J. A., BUNGE, A. V. Roothaan-Hartree-Fock ground-state atomic wave functions: Slater-type orbital expansions and expectation values. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Orlando, v. 53, n. 1, p. 113-162, Jan. 1993.
- [323] CASTRO, E. V. R. de, JORGE, F. E. Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the periodic table. *J. Chem. Phys.*, Woodbury, v. 108, n. 13, p. 5225-5229, Apr. 1998.
- [324] PRESS, W. H. et al. *Numerical recipes*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. p. 274.
- [325] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. 4. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1991. p. 594.
- [326] GILLET, P. et al. Equations of state of ^{12}C and ^{13}C diamond. *Phys. Rev. B*, Melville, v. 60, n. 21, p. 14660-14664, Dec. 1999.
- [327] OKADA, Y., TOKUMARU, Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500K. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 56, n. 2, p. 314-320, July 1984.
- [328] HU, J. Z., SPAIN, I. L. Phases of silicon at high pressure. *Solid State Commun.*, Elmsford, v. 51, n. 5, p. 263-266, Aug. 1984.
- [329] COHEN, M. L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blend solids. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 32, n. 12, p. 7988-7991, Dec. 1985.

- [330] ORLANDO, R. et al. Ab initio Hartree-Fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 2, n. 38, p. 7769-7789, Sept. 1990.
- [331] ANDERSON, O. L. Patterns in elastic constants of minerals important to geophysics. *In: The nature of the solid earth*, edited by ROBERTSON, E. C. New York: McGraw-Hill, 1972.
- [332] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, Oct. 1996.
- [333] CATTI, M. et al. High-pressure decomposition of $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ spinels ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) by ab initio methods. *Phys. Chem. Minerals*, Berlin, v. 26, n. 5, p. 389-395, May 1999.
- [334] PANDEY, R. et al. The high-pressure phase transitions of silicon and gallium nitride: a comparative study of Hartree-Fock and density functional calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 8, n. 22, p. 3993-4000, May 1996.
- [335] SZABO, A., OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry*. Mineola: Dover, 1996.
- [336] YAGI, M. et al. Electronic states in heavily Li-doped graphite nanoclusters. *J. Mater. Res.*, Warrendale, v. 14, n. 9, p. 3799-3804, Sept. 1999.
- [337] CLERC, D. G. Mechanical hardness: atomic-level calculations for diamond-like materials. *J. Mat. Sci. Lett.*, Norwell, v. 17, n. 17, p. 1461-1462, Sept. 1998.
- [338] HASHIN, Z., SHTRIKMAN, S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals. *J. Mech. Phys. Solids*, Oxford, v. 10, n. 4, p. 343-352, 1962.
- [339] TATEYAMA, Y. et al. Constant-pressure first-principles studies on the transition states of the graphite-diamond transformation. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 54, n. 21, p. 14994-15001, Dec. 1996.
- [340] WANG, J. B., YANG, G. W. Phase transformation between diamond and graphite in preparation of diamonds by pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 11, n. 37, p. 7089-7094, Sept. 1999.