

Cálculo do Fator de Debye-Waller na Níquel-Fluorohectorita por EXAFS

Matheus N. Jácome & Luciano Ribeiro

Introdução

Nenhum outro material foi e continua a ser tão importante para a história da humanidade como a argila, devido as suas propriedades: de plasticidade, ou seja, grande maleabilidade, afinidade pela água e aderência a certas superfícies. Estas e outras características das argilas podem ser explicadas e compreendidas pelo conhecimento de sua composição química, estrutura e propriedades moleculares.

A hectorita é uma argila mineral muito usado na atualidade, é possível encontrá-la em esmaltes cerâmicos, colas e adesivos, produtos de limpeza doméstica e entre outros. A fluorohectorita é um tipo de hectorita, uma argila mineral sintetizada quimicamente, possui fórmula química, pela semi-cela unitária, como $M_x - (Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}F_2$, onde, M se refere ao cátion entremeadado por camadas e x é a proporção dos átomos de lítio.

A Figura 1 mostra sua distribuição espacial e sua estrutura molecular formada pelos tetraedros e octaedros, com o cátion o níquel entremeadado entre duas camadas.

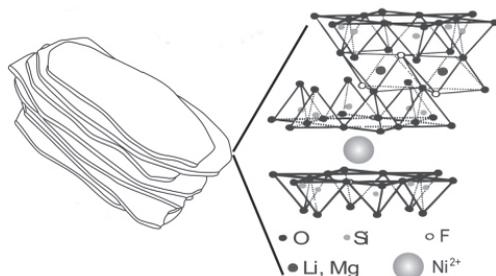


Figura 1. A distribuição espacial de uma níquel-fluorohectorita (Ni-FHT).

O fator de Debye-Waller (DW), também chamado de fator de temperatura, é um termo utilizado para descrever a atenuação do espalhamento de raios X causado pela vibração térmica. Quando se trata da estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS), o fator de Debye-Waller está relacionado com as flutuações quadráticas médias das distâncias interatômicas entre os átomos. Para obter o fator DW esse trabalho analisou dados de EXAFS realizados no LNLS, Campinas –SP, na amostra Ni-FHT em função da temperatura e umidade relativa.

Métodos

O fator de temperatura é possível ser obtido através do método da razão¹, que é uma técnica muito usada na literatura. Ela traz informações sobre o termo que representa a agitação térmica do sistema na equação de EXAFS². A técnica usa por meio de uma relação entre os sinais de EXAFS de duas temperaturas diferentes para fornecer o fator Debye-Waller relativo a uma dessas temperaturas.

Recentemente foi publicado um artigo onde os autores obtiveram o fator Debye-Waller da argila sintética Ni-FHT. Os valores apresentados possuíam uma dependência crescente com a temperatura da argila³. Por outro lado, essa informação, se faz necessária no momento, para corroborar com a possibilidade de que as reduções das intensidades dos picos nas transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS (ver Fig.2) seja realizada pela mudança do fator de Debye-Waller devido as mudanças de temperatura e umidades na amostra.

Resultados e Discussões

A partir da transformada inversa de Fourier no intervalo de $\Delta R = 1,2 - 2,2 \text{ \AA}$, da Fig. 2, foi selecionada a primeira esfera de coordenação níquel – oxigênio.

Por meio do método da razão o comportamento da curva $\ln[x(20^\circ \text{C})/X(T)]$ versus K^2 foi obtido. A Fig. 3 descreve as curvas obtidas e estas se mostraram ser aproximadamente linear na região estudada para todas as temperaturas.

Para a obtenção da Fig. 3, a temperatura 20°C foi usada como referência.

Para a transformada de Fourier inversa foi usado o intervalo de $\Delta R = 1,0 - 2,4 \text{ \AA}$, nas oscilações de EXAFS da Fig. 2.

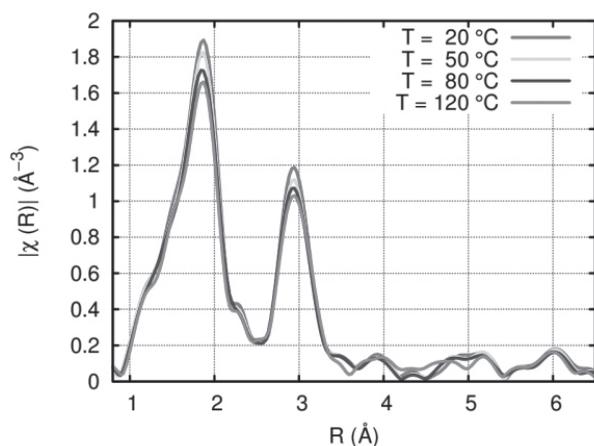


Figura 2. Transformada de Fourier das oscilações de EXAFS, para a Ni-FHT em função da temperatura.

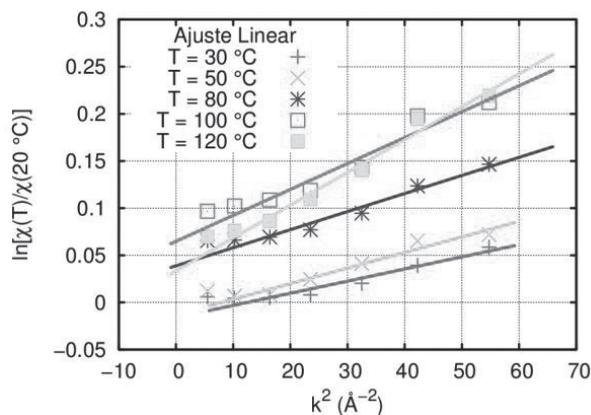


Figura 3. A figura apresenta o comportamento esperado $\ln[x(20^\circ \text{C})/X(T)]$ no intervalo de $\Delta k^2 = 5,5 - 55 \text{ \AA}^{-2}$.

A Fig. 4 ilustra comportamento do fator de Debye-Waller em função da temperatura, encontrado através do coeficiente linear da reta, obtidas em cada uma das temperaturas da Fig. 3.

Cada ponto, presente na Fig. 4 representa o valor do coeficiente linear das retas ajustadas na Fig. 3.

Conclusões

OS resultados do método da razão, Fig. 3 mostrou que o comportamento obtido para a curva versus está aproximadamente linear na região estudada, como era esperado para este método^{1,4,5}. Figura 4 – O gráfico apresenta o fator de Debye-Waller relativo à temperatura de 20°C versus o intervalos de temperatura da Fig. 3. Em termo da Fig. 4 ilustrou o comportamento do fator de Debye-Waller relativo a temperatura de 20°C , encontrado através do coeficiente linear da reta de cada temperatura na Fig. 3. O gráfico confirmou o aumento da desordem diante da elevação da temperatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da CAPES, pela bolsa de iniciação científica, a FAPEG pelos recursos concedidos para a apresentação desse trabalho e a UEG pela estrutura de trabalho.

Referências

1. E.A. Stern, D.E. Sayers, and F.W. Lytle, Phys. Rev. B 11, 4836 (1975).
2. J.J. Rehr and R.C. Albers, Rev. Mod. Phys. 72, 621 (2000).
3. L. Michels, L. Ribeiro, M.S.P. Mundim, M.H. Sousa, R. Droppa, J.O. Fossam, G.J. da Silva, and K.C. Mundim, Appl. Clay Sci. 96, 60 (2014).
4. S.M. Heald and E.A. Stern, Phys. Rev. B 17, 4069 (1978).
5. R.B. Gregor and F.W. Lytle, Phys. Rev. B 20, 4902 (1979).

Matheus Norberto Jácome & Luciano Ribeiro*

Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas - Henrique Santillo - Universidade Estadual de Goiás, CP 459, Anápolis, GO, Brasil

*E-mail: lribeiro@ueg.br