

Determinação da distância entre um íon intercalante e seus átomos vizinhos numa amostra de Níquel-Fluorohectorita.

João Paulo de Araujo Martins¹ (IC)*, Luciano Ribeiro¹ (PQ). 752martins@gmail.com

1. Universidade Estadual de Goiás – Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Henrique Santillo/Curso de Licenciatura em Física – CCET.

Resumo: Neste trabalho estudamos a absorção de raios X em uma amostra da argila sintética níquel-fluorohectorita. As argilas possuem várias aplicações, o que as tornam importante objeto de pesquisa. Um dos desafios da ciência é trabalhar com os processos de difusão e hidratação da água em função de um íon intercalante. Em trabalhos recentes sobre a técnica da espectroscopia de absorção de raios X na amostra de níquel-fluorohectorita, foram realizados ajustes não lineares em dados de absorção de raios X síncrotron, onde foram apresentadas as distâncias entre os átomos da primeira esfera de coordenação e o íon intercalante da amostra de argila. Buscaremos o mesmo objetivo através do método dos mínimos-máximos, que é utilizado para calcular distâncias Interatômicas numa cela unitária. A vantagem deste método consiste em sua ausência de cálculos matemáticos mais elaborados, podendo servir como uma alternativa a análise de EXAFS, visto que esta requer que sejam avaliados vários parâmetros da equação de EXAFS.

Palavras-chave: Argila, EXAFS, Níquel, Método Mínimos-Máximos

Introdução

A argila sempre esteve presente ao longo da história da humanidade. Vários fatores como sua grande abundância, baixo custo de extração, várias possibilidades de utilização e não ser danosa ao meio ambiente fazem dela um material de grande importância, e com o desenvolvimento da ciência, um objeto de pesquisa cada vez mais estudado. Um dos desafios da ciência é trabalhar com os processos de difusão e hidratação da água em função de um íon intercalante. (MICHELS et al., 2014; RIBEIRO et al., 2011)

A espectroscopia de absorção de raios X tem sido uma das técnicas mais adequadas para estudar o arranjo atômico em torno do íon intercalante nos nanosilicatos. Porém são poucos ainda os estudos publicados acerca de análises dos espectros XAS de nanosilicatos sintéticos com controles de temperatura e umidade nas amostras. Recentemente foi publicado (MICHELS et al., 2014) sobre a combinação de duas técnicas de raios x síncrotron na amostra de níquel-fluorohectorita. Em que, por meio de ajustes não lineares, em dados de absorção de

raios X síncrotron foi apresentada as distâncias entre os átomos da primeira e a segunda esfera de coordenação. A proposta deste plano de trabalho é obter essas distâncias por meio do método de mínimos e máximos. (GREGOR; LYTLE, 1979; MISHRA et al., 2014; MISHRA; PARSAI; SHRIVASTAVA, 2011; TEO; LEE, 1979; TEO, 1986; XIE et al., 2014)

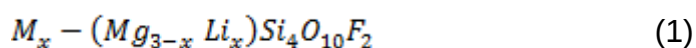
Material e Métodos

Níquel-Fluorohectorita

As argilas são compostas por camadas e se dividem em vários grupos e subgrupos dependendo da forma estrutural destas camadas, e principalmente de sua capacidade de expandir devido à presença de moléculas polares entre as camadas, que é resultado da carga elétrica líquida das camadas. Elas apresentam a propriedade de serem “empilhadas” devido à intercalação de íons. (MICHELS et al., 2014; RIBEIRO et al., 2011)

A fluorohectorita é um subgrupo das hectoritas, que têm suas camadas constituídas por silicatos (SiO_4) com octaedros de hidroxila compostos de Magnésio e Lítio no seu centro. São argilas quimicamente sintetizadas, consideradas puras. (RIBEIRO et al., 2011)

Sua distribuição espacial pode ser vista na figura 1. A fórmula molecular de uma meia-cela unitária de Fluorohectorita (M-FHT) é dada por:



Onde M é o cátion que está entre as camadas, no caso da Ni-Fluorohectorita (N-FHT), o níquel.

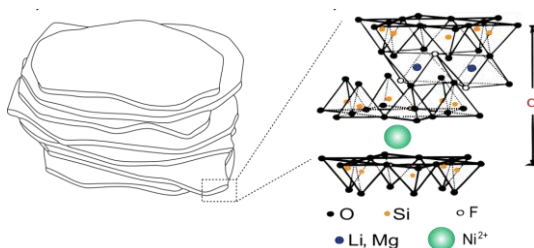


Figura 1 – Distribuição espacial da Ni-FHT, sendo (d) a distância basal.

Espectro de Absorção de Raios X na NI-FHT

A descoberta dos Raios-X significou grande avanço na ciência, e várias aplicações foram estudadas, entre elas, o estudo da natureza atômica. Um fóton,

que ao incidir em um átomo, transfere sua energia para um de seus elétrons. Este elétron se excita, e passa dos níveis inferiores para os superiores. Dependendo da energia absorvida, este passa para um estado contínuo, se tornando um fotoelétron. A energia deste fotoelétron é igual a energia do fóton incidente menos a energia necessária para romper a ligação do elétron com o átomo. Obedecendo o efeito fotoelétrico, este estudo fez com que Einstein ganhasse o Prêmio Nobel da Física em 1921. As colisões destes fotoelétrons com núcleos atômicos nos permite obter um espectro de absorção de raios X de um material. (BUNKER, 2010; NEWVILLE, 2004; RIBEIRO et al., 2011; TEO, 1986)

Na década de 70, foi desenvolvida uma nova técnica para estudar a absorção de raios X: XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*), que foi possível com o desenvolvimento da luz síncrotron. (BUNKER, 2010; RIBEIRO et al., 2011) A fonte desta radiação é o acelerador síncrotron, que é um anel onde se armazenam e aceleram elétrons a velocidades relativísticas e constantes. Eles percorrem seções retas, e ao longo do anel mudam de direção por função dos dipolos magnéticos. Quando isto ocorre, uma radiação eletromagnética é emitida, com direção tangente à curvatura. Esta é direcionada à área onde ocorrerá o experimento. Ao variar a energia do fóton incidente, nós obtemos o espectro de absorção, que indica a probabilidade de fótons serem absorvidos por um átomo específico, que dependem do coeficiente de absorção $\mu(E)$. O espectro de absorção pode ser dividido em três regiões de interesse: Pré-borda, Borda e a região de XAFS: Compreendida pelas interações de energia maior do que a energia de ligação, havendo transições para os estados contínuos, isto é, o átomo libera fotoelétrons, cujo excesso de energia é convertido em energia cinética. Esta região se divide em duas: XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*), caracterizada por todas as interações na faixa de até 50 eV. e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), que ocorre na faixa de 50 eV até 1000 eV. (BUNKER, 2010; NEWVILLE, 2004; RIBEIRO et al., 2011; TEO, 1986) Na Região de EXAFS, diferentemente da região de XANES, os espalhamentos são simples e o livre caminho médio do fotoelétron é curto. Assim podemos extrair informações a respeito dos vizinhos do átomo absorvedor. O espectro de absorção trata-se da soma de funções de onda dos fotoelétrons, cuja análise de suas oscilações e amplitudes nos leva a compreender melhor a distribuição espacial ao redor do átomo absorvedor.

Método Mínimos-Máximos

O método dos mínimos e máximos é utilizado para calcular distâncias Interatômicas numa cela unitária. A vantagem deste método consiste em sua ausência de cálculos matemáticos mais elaborados, podendo servir como uma alternativa a análise de EXAFS, visto que esta requer que sejam avaliados vários parâmetros da equação de EXAFS, mesmo com softwares como o pacote *Demeter*. (GREEGOR; LYTLE, 1979; TEO, 1986)

Através dos dados do espectro de absorção de raios-X, pode-se analisar as oscilações do coeficiente de absorção, $\mu(E)$, a partir da borda. (MISHRA et al., 2014) Consecutivamente, nomeia-se os pontos máximos (1,5,9,...) e mínimos (3,7,11,...) das oscilações. Ao determinar E_0 como o valor do primeiro máximo, podemos converter a energia de fótons em vetor de onda de fotoelétrons, através da equação 2.

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

As oscilações são causadas pelo argumento do seno das equações de EXAFS. Logo, os máximos e mínimos ocorrem para valores ímpares de m para $\frac{m\pi}{2}$, isto é, os que foram nomeados anteriormente no espectro de absorção. Logo, podemos escrever:

$$\frac{m\pi}{2} = 2kR_j + \Phi_{ij}(k) \quad (3)$$

Onde o lado direito da equação 3 é o argumento do seno da equação de EXAFS. Assumindo a diferença de fase como linear em k

$$\Phi(k) = a + bk \quad (4)$$

Substituindo a equação de fase $\Phi(k)$ na equação 3, obtemos a equação 5.

$$m = \frac{2}{\pi}(2r + b)k + \frac{2}{\pi}a. \quad (5)$$

Um gráfico de m vs k nos fornece uma inclinação que é numericamente igual a distância r do íon intercalante da Ni-FHT ao seu primeiro vizinho. (TEO, 1986)

Resultados e Discussão

Para obter o espectro das oscilações de EXAFS foi utilizado o software Demeter. Através dos dados disponíveis, foi possível montar um gráfico do espectro de absorção do fotoelétron em função da energia, apresentada na Figura 2.

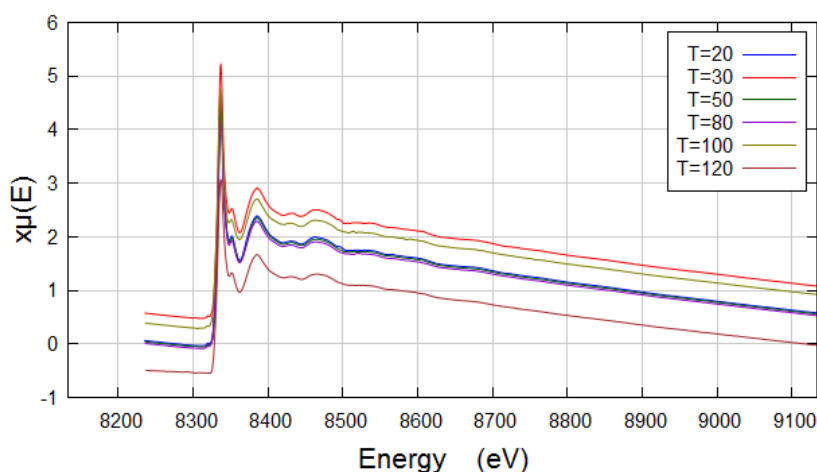


Figura 2 – Espectro de absorção dos raios X para a Ni-FHT.

Percebe-se, na Figura 2 que a periodicidade das oscilações aumenta, ou seja, a frequência diminui conforme a energia do fóton cresce. Pode-se observar também que a energia de fotoabsorção na borda vale 8333 eV, que prova que é o espectro que o níquel absorveu o fotoelétron.(BUNKER, 2010; TEO, 1986).

Ao converter a energia de fótons em vetor de onda de fotoelétrons, através da equação 2, temos o espectro de absorção em função do espaço em k, representado na Figura 3.

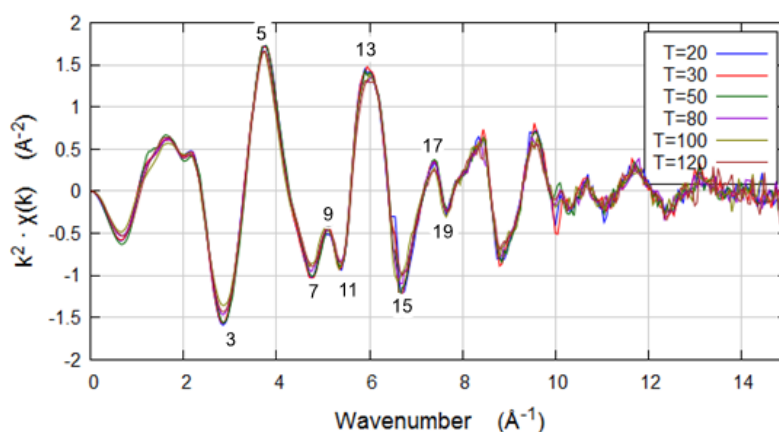


Figura 3 – Oscilações de EXAFS em função do espaço k

Como a diferença de fase é linear, podemos ajustar um gráfico (Fig. 4) para m múltiplos inteiros e ímpares *versus* a posição k onde os máximos e mínimos ocorrem.

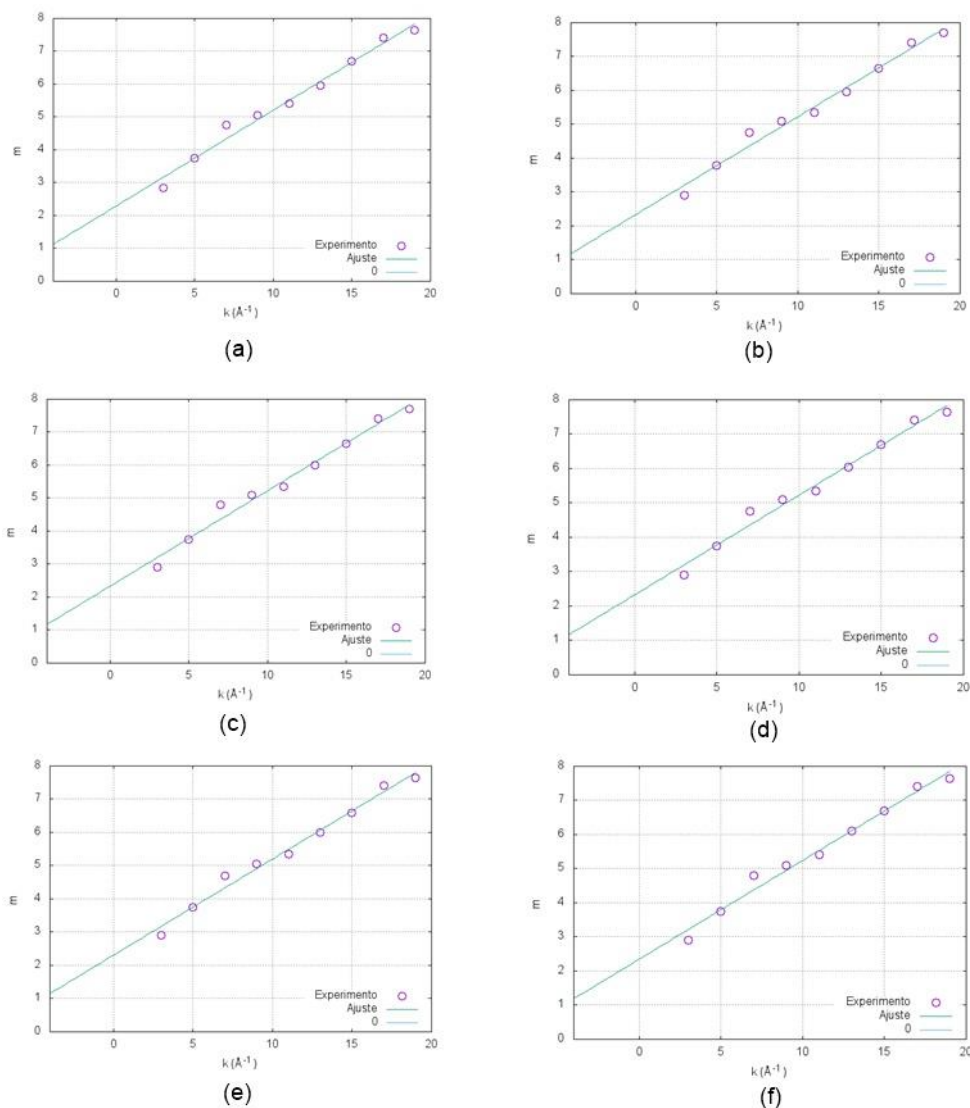


Figura 4 – Ajuste linear de m *versus* k para o gráfico da Figura 3, contendo ligações entre Ni-O para a primeira esfera de coordenação em diferentes temperaturas:

a) $T=20^{\circ}\text{C}$; b) $T=30^{\circ}\text{C}$; c) $T=50^{\circ}\text{C}$; d) $T=80^{\circ}\text{C}$; e) $T=100^{\circ}\text{C}$; f) $T=120^{\circ}\text{C}$.

Através da equação 5, é possível obter o valor para a constante a da equação de fase (Equação 4) para a distância Ni-O utilizando o valor correspondente a $m_{k=0}$. Com o ajuste da função de fase teórica de Teo e Lee (TEO; LEE, 1979) obtemos $\Phi(k)=3,6675-3,61832k$. Retornando a equação 5, podemos utilizar a inclinação dos

gráficos ajustados para m versus k e alcançar o valor da distância entre o níquel e oxigênios da primeira esfera de coordenação, como demonstrado na equação 6.

$$\text{inclinação da curva} = \frac{2}{\pi}(2r + b) \quad (6)$$

Sendo b o coeficiente angular da função de fase teórica de Teo e Lee. Desta forma obtemos o valor de $r = 2,0359 \text{ \AA}$, que é próximo ao valor teórico de $r = 2,04 \pm 0,09 \text{ \AA}$. (MICHELS et al., 2014; RIBEIRO et al., 2011)

Considerações Finais

Através dos gráficos das Figuras 2 e 3 foi possível realizar uma análise do perfil das oscilações da vizinhança do átomo absorvedor. As nomeações dos pontos máximos e mínimos a partir da borda são apresentados na Figura 3, cujas posições foram associadas a valores inteiros e ímpares múltiplos do ângulo do argumento da equação de EXAFS para que seu valor seja máximo ou mínimo.

Ao adquirir informações a respeito da diferença linear de fase, trabalhamos com a função de fase teórica de Teo e Lee, e associando-a com a equação 6 obtivemos a distância entre o Níquel intercalante e os Oxigênios da primeira esfera de coordenação, num valor de $r = 2,0359 \text{ \AA}$.

Agradecimentos

Agradeço a PrP pela bolsa BIC/UEG.

Referências

- BUNKER, G. **Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. [s.l: s.n.].
- GREGOR, R. B.; LYTLE, F. W. Extended x-ray absorption fine structure determination of thermal disorder in Cu: Comparison of theory and experiment. **Phys. Rev. B**, v. 20, n. 12, p. 4902–4907, 1979.
- MICHELS, L. et al. EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 60–66, jul. 2014.

MISHRA, A. et al. EXAFS study of copper thiosemicarbazide complexes. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 534, p. 12029, 2014.

MISHRA, A.; PARSAI, N.; SHRIVASTAVA, B. D. Simplified analysis of EXAFS data and determination of bond lengths. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 49, n. 1, p. 25–29, 2011.

NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. **Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago (USA)**[<http://xafs.org>], 2004.

RIBEIRO, L. et al. Estudo dos Processos de Intercalação de Água em Nanosilicatos Sintéticos Utilizando Radiação Síncrotron. **Revista Processos Químicos**, v. 5, n. 10, p. 56–74, 2011.

TEO, B.-K.; LEE, P. A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 11, p. 2815–2832, 1979.

TEO, B. K. **EXAFS: Basic Principles and Data Analysis**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986. v. 9

XIE, J. C. et al. Generalized interatomic pair-potential function. **Chemical Physics Letters**, v. 605–606, p. 137–146, 2014.