



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**ESTUDOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X NOS PROCESSOS DE
INTERCALAÇÃO DE ÁGUA DA ARGILA EXPANSÍVEL
MONTEMORILONITA: SIMULAÇÃO E EXPERIMENTO**

RODRIGO MAIA DIAS LEDO

Orientador

GERALDO JOSÉ DA SILVA

Co-orientador:

DEMÉTRIO ANTÔNIO DA SILVA FILHO

Brasília, 09 de setembro de 2014.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**ESTUDOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X NOS PROCESSOS DE
INTERCALAÇÃO DE ÁGUA DA ARGILA EXPANSÍVEL
MONTEMORILONITA: SIMULAÇÃO E EXPERIMENTO**

RODRIGO MAIA DIAS LEDO

Orientador

GERALDO JOSÉ DA SILVA

Co-orientador:

DEMÉTRIO ANTÔNIO DA SILVA FILHO

Brasília, 09 de setembro de 2014.

“Estudos de Espalhamento de Raios X nos Processos de Intercalação de Água da Argila Expansível Montemorilonita: Simulação e Experimento.”

Por

Rodrigo Maia Dias Ledo

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física

Aprovada por:

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

IF/UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva

IF/UnB

Prof. Dr. Luciano Ribeiro

UnUCET/UEG

Prof. Dr. Fernando de Albuquerque de Oliveira

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física

“Todo o poder do mundo não pode alterar o destino.”

Michael Corleone (O Poderoso Chefão – Parte III)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele não teria forças para completar esse projeto.

Aos meus pais, Ramiro e Ivanete, que me ensinaram a trabalhar, lutar e sonhar. Dizem que os filhos se espelham nos pais desde os primeiros momentos de nossas vidas. Isso é a mais pura verdade. Os pais são nossos exemplos de pessoas a serem seguidas, nossos heróis que não mediram esforços para cuidar e educar os filhos. Digo a vocês que sem seus conselhos e orientações não conseguiria dar nenhum dos passos que dei. Obrigado.

À minha esposa Taís, o presente que Deus me deu. Obrigado pela paciência, amor, carinho, companheirismo, ajuda e apoio nos momentos de desânimo. Compartilho com você esse momento de alegria e felicidade. Caminharei ao seu lado todos os meus dias.

Aos meus irmãos, Rúben, Helena, Roger e Rebeca pelo apoio familiar, conversas e momento de descontração e de amizade, acima de tudo.

Aos meus sogros Luciano e Mirna Flores, e meus cunhados, Alice, Lucas, Clarissa e Daniel.

Ao nobre professor orientador Dr. Geraldo José da Silva, pelas inúmeras conversas, aulas, ensinamentos, orientações e, principalmente, disposição para ouvir e ajudar. Registra-se minha admiração e respeito.

Ao professor e co-orientador Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho pelas conversas e orientações cruciais e necessárias para a base do trabalho.

Aos colegas de pesquisa, Leander Michels, Giovanni Grassi, Mario Altoé e Cyntia Larisse, pelas conversas, brincadeiras e momentos de estudo.

Aos meus amigos Luciano Leal, Guilherme Gomide, Stephanie Lamounier, Eduardo Moreira e Fernando Barbosa, cuja amizade vem desde os tempos da graduação e permanecerá por toda a vida.

Aos demais professores do Instituto de Física da UnB que fizeram parte da minha formação.

À Sandra e ao Thales, da Secretaria de Pós-Graduação da Física pelos auxílios, ajuda e que mesmo em situações difíceis (algumas provocadas por nós mesmos), não desanimam e sempre tentam ajudar os alunos, por isso têm o meu respeito pelo trabalho.

Aos demais colegas de graduação e mestrado que fizeram parte, mesmo que por um singelo momento, dessa caminhada árdua e promissora.

À Universidade de Brasília, em especial ao Instituto de Física e ao Instituto de Química por permitir a utilização do aparelho de Raio-X.

Por fim, a todos aqueles que lerão o presente trabalho. Obrigado a todos.

Abreviaturas

MMT: Montemorilonita

WL: *Water Layer* (camada de água)

DRX: Difração de Raios X

Na-MMT: Sódio-Montemorilonita

DNA: Deoxyribonucleic Acid (Ácido Desoxirribonucleico)

REM: Radiação Eletromagnética

FWHM: *Full Width at Half Maximum* (Largura à meia altura)

DM: Dinâmica Molecular

MM: Mecânica Molecular

MS: Materials Studio

QD: *Quantum Dynamics* (Dinâmica Quântica)

GO: *Geometry Optimization* (Otimização de Geometria)

PD: *Powder Diffraction* (Difração de Pó)

MH20: Massa de água absorvida pela argila

MCLAY: Massa da argila sem considerar a água

Li-Fh: Lítio-Fluohectorita

SAXS: *Small Angle X-ray Scattering* (Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo)

Resumo

Neste início de século, com o avanço tecnológico dos computadores e dos métodos computacionais, as simulações moleculares atingiram um nível de sofisticação tal que propriedades estruturais, mecânicas e dinâmicas dos materiais podem ser estudadas de maneira não antes realizada. Associadas a isso, técnicas experimentais, do ponto de vista do seu fundamento teórico, estão sendo utilizadas para sugerir aos pesquisadores experimentais novos procedimentos de observação que podem ser utilizados para averiguar os comportamentos previstos. Do ponto de vista experimental, com o advento de novas técnicas e métodos químicos mais elaborados, amostras limpas estão sendo obtidas e com isso espera-se que experimentos sugiram simulações. Entretanto, esta relação sinérgica simulação-experimento, requer um claro entendimento das escalas temporais e espaciais existente entre os dois regimes. Este trabalho pretende ser um exemplo deste relacionamento. O objeto deste estudo é baseado na argila natural expansível Montemorilonita (MMT), muito explorada não só do ponto de vista experimental como teórico, com a utilização de um campo de força bem estabelecido (CLAYFF).

Este trabalho está dividido em duas etapas distintas. Na primeira etapa, simulamos processos de intercalação de água nas CNTP usando o programa Materials Studio e o pacote computacional *FORCITE*. Foram gerados os espectros por difração de raios X dos resultados das simulações, considerando a amostra um pó perfeito, e a partir daí sugeriu-se comportamentos e regiões do espectro de raios X que poderão ser utilizados experimentalmente para o estudo da dinâmica da intercalação de água neste tipo de argila via amplitudes dos picos de reflexão de alta ordem. Também foi possível sugerir regiões destes espectros que permitem estudar o tamanho e sua polidispersão nas várias direções dos respectivos eixos cristalográficos. Experimentos de raios X utilizando o Difratorômetro *Bruker* do Instituto de Química-UnB foram realizados para uma amostra da argila natural Montemorilonita e os resultados são comparados com a simulação. Numa segunda etapa, resultados experimentais do comportamento quadrático do ‘*strain*’ em função dos estados de hidratação para a argila sintética Fluorohectorita sugeriram estudo semelhante, através da simulação, para a Na-MMT e o resultado indica que o processo de intercalação da água poderia ser uma das causas do comportamento observado. Também, como exercício de pura simulação, estudou-se o comportamento das distâncias interplanares da Na-MMT para as pressões atmosférica (1atm) e abissal (1000 atm) e foi observado que há diferenças pontuais nas características expansivas da argila. Finalmente, procedimentos experimentais utilizando raios X de sincrotron são sugeridos para trabalhos futuros no sentido de tornar quantitativa a comparação dos resultados acima obtidos.

Palavras-Chave: Argila Natural, Montemorilonita, Dinâmica Molecular, Espectros de Raios X.

Abstract

Early in this century, with the advance of the computer technology and computational methods, molecular simulations reached a level of sophistication such that structural, mechanical and dynamic properties of materials can be studied in a manner not done before. Associated with this, experimental techniques, from the point of view of its theoretical basis, are being used to suggest to experimental researchers new procedures of observation that can be used to ascertain the expected behaviors. From experimental point of view, with the advent of new techniques and more complex chemical methods, pure samples are being obtained and it is expected that experiments suggest simulations. However, this simulation-experiment synergistic relationship, requires a clear understanding of temporal and spatial scales that exist between the two regimes. This study intends to be an example of this relationship. The object of this study is based on expandable Montmorillonite natural clay (MMT), which is widely exploited by the experimental point of view as well as theoretical, using a well-established forcefield (CLAYFF).

This study is divided into two distinct stages. In the first stage, we simulate the process of intercalation of water at NTP using the Materials Studio software and the computational module FORCITE. X-ray spectrum were generated by powder diffraction using the results of simulations process and thereafter behaviors and regions of X-ray spectrum were suggested that may be used experimentally to study the water intercalation dynamics at this type of clay by watching the amplitudes of higher order reflection peaks. Also it was possible to suggest some regions of the spectrum that allow to study the size and their polydispersity in various directions of the respective crystallographic axes. X-ray experiments using the UnB Chemistry Institute's Bruker diffractometer were performed for a natural clay sample of Montmorillonite and the results were compared with the simulated ones. In the second stage, strains's experimental results of quadratic behavior as a function of hydration states for the Fluohectorite synthetic clay suggested a similar study by simulation for the Na-MMT and the results indicates that the water intercalation process could be one of the causes of the of the observed behavior. Also, as an exercise of pure simulation, the behavior of interlayer distances of Sodium Montmorillonite (Na-MMT) were studied at room (1 atm) and at abyssal pressures (1000 atm) and it was observed that there are slight differences in swelling characteristics of the clay. Finally, experimental procedures using synchrotron X-ray are suggested for future works in order to make a quantitative comparison of the results obtained above.

Keywords: Natural Clays, Montmorillonite, Molecular Dynamics, X-Ray spectra.

Sumário

Abreviaturas.....	i
Resumo	ii
Abstract.....	iii
Sumário.....	iv
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xii
Capítulo 1 – Nanosilicatos.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Estrutura das Argilas.....	2
1.3 Poros	3
1.4 Intercalação de Água	4
1.5 Célula Unitária.....	6
1.6 Subgrupos	7
1.7 Montemorilonita	7
1.8 Sódio-Montemorilonita (Na-MMT)	9
Capítulo 2 – Raios X	10
2.1 Introdução	10
2.2 Natureza dos Raios X e Aspectos sob as Visões das Teorias Clássica e Quântica	10
2.3 Interação da Radiação com a Matéria.....	12
2.4 Espalhamento de Raios X.....	13
2.4.1 Espalhamento por um Elétron.....	13
2.4.2 Espalhamento por dois Elétrons.....	18
2.4.3 Média Orientacional.....	20
2.4.4 Espalhamento por um Átomo.....	22
2.4.5 Espalhamento por uma Molécula.....	23

2.4.6 Espalhamento por um Cristal	24
2.5 Modelagem dos picos de interferência	29
2.5.1 Distribuição Gaussiana.....	30
2.5.2 Distribuição Lorentziana	30
2.5.3 Convolução.....	30
2.5.4 Voigt.....	30
2.5.5 Pseudo-Voigt.....	31
2.6 Intensidade de raios X em nanosilicatos lamelares	32
2.7 Fórmula de Scherrer e análise de Williamson-Hall	32
Capítulo 3 – Métodos de Simulação.....	37
3.1 Introdução	37
3.2 Dinâmica Molecular	39
3.3 Campo de Força (<i>Force Field</i>)	41
3.3.1 Potencial harmônico linear (interações de dois corpos).....	43
3.3.2 Potencial harmônico angular (interações de três corpos).....	44
3.3.3 Potencial de torção (interações de quatro corpos).....	44
3.3.4 Potencial de van der Waals (interações de dois corpos)	46
3.3.5 Potencial de Coulomb (interações de dois corpos)	48
3.5 Campos de força para argilas	49
3.5.1 O campo de força CLAYFF	49
3.6 <i>Materials Studio</i>	50
3.6.1 <i>Forcite</i>	50
3.6.2 <i>Sorption</i>	55
3.6.3 <i>Reflex</i>	55
Capítulo 4 – Processos de Simulações, Resultados e Discussões	56
4.1 Introdução	56
4.2 Simulação de intercalação de água	56

4.2.1 Resultados e Discussões da Simulação de Intercalação.....	58
4.2.2 Análise do comportamento das amplitudes dos picos (00X) da região de 1 WL	64
4.2.3 Análise do comportamento das larguras dos picos (00X) da região de 1 WL.....	70
4.3 Observação de regiões do espectro da Na-MMT que propõem o estudo da polidispersão nessa argila.....	72
4.4 Análise do comportamento do <i>strain</i> em função dos estados de hidratação	79
4.5 Estudo do comportamento da distância basal para pressões abissais.	82
Capítulo 5 – Conclusões e Propostas Futuras.....	84
Referências Bibliográficas.....	88

Índice de Figuras

Figura 1.1 – (a) figura esquemática da estrutura tetraédrica com um átomo de silício ligado a quatro oxigênios, formando a sílica. (b) figura esquemática da estrutura octaédrica com um átomo de magnésio ligado a quatro oxigênios e duas hidroxilas.....	2
Figura 1.2 – Representação, por simulações pelo método de Monte Carlo, da intercalação de água em uma argila [2]. Os planos superiores e inferiores são as camadas de argila e são identificadas posteriormente, no centro desses planos se encontram as moléculas de água, representadas pelas esferas vermelhas (oxigênio) ligadas às esferas brancas (hidrogênio), e os cátions representados pelas esferas azuis. (a) mostra o regime de uma camada de água e (b) regime de duas camadas de água.....	5
Figura 1.3 – Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão de argila, a água absorvida no espaçamento lamelar e a água cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. As folhas tetraédricas e octaédricas são representadas pelas camadas t e o respectivamente.....	5
Figura 1.4 – Representação esquemática do tamanho das argilas esmectitas em três regimes de hidratação diferentes quando absorvem água: (a) Zero Water Layer [0 WL]; (b) Um Water Layer [1 WL]; (c) Dois Water Layer [2 WL].....	6
Figura 1.5 – Figura esquemática de uma argila 2:1 do tipo esmectita.....	6
Figura 1.6 – (a) grãos de argila. (b) partícula de argila na escala microscópica formada pelo aglomeramento de camadas. (c) configuração de uma camada dentro da partícula. (d) partícula de argila em escala atômica.....	7
Figura 1.7 – Representação cristalina da Montemorilonita. (a) Montemorilonita sem partículas de água, no estágio de 0 WL. (b) Montemorilonita em um estágio hidratado com partículas de água entre as camadas de argila.....	8
Figura 2.1 – Representação da onda eletromagnética transversal. Os campos E e H são perpendiculares entre si e à direção de propagação k e oscilam sobre os eixos x e y respectivamente.....	11

Figura 2.2 – Esquema de um experimento de espalhamento de forma genérica. Pode-se determinar a seção de choque $d\sigma/d\Omega$ que é a razão entre as intensidades do campo incidente e espalhado. O fluxo do feixe incidente Φ_0 é o número de partículas por unidade de área por unidade de tempo. Para uma onda eletromagnética, o fluxo é proporcional a $ E_{in} ^2$ multiplicado pela velocidade da luz, c . Esse feixe incidente interage com o objeto alvo para produzir o feixe espalhado. Um detector registra a intensidade do feixe espalhado, I_{sc} , definido como o número de registros de contagens por segundo, que é proporcional a $ E_{rad} ^2$ multiplicado pela área do detector e a velocidade da luz. O detector é localizado a uma distância R do objeto alvo e subtende um ângulo sólido $\Delta\Omega$	14
Figura 2.3 – (a) Campo elétrico incidente de onda plana sobre um elétron, fazendo-o oscilar ao longo da direção de polarização do campo, então ele irradia uma onda esférica. (b) Por geometria, $\sin \Psi = -\hat{\varepsilon} \cdot \hat{\varepsilon}'$, onde ε (ε') representa a polarização do feixe incidente (espalhado).....	15
Figura 2.4 – Espalhamento elástico de um feixe de raios X em um sistema de dois elétrons. A radiação incidente é caracterizada pelo vetor de onda k , e a frente de onda é representada pelas linhas verticais. O raio X espalhado é observado na direção k'	18
Figura 2.5 – Definição do vetor Q pela diferença entre os vetores de onda incidente (\mathbf{k}) e espalhado (\mathbf{k}').....	19
Figura 2.6 – Espalhamento elástico por um átomo de um feixe incidente de vetor de onda k para uma direção dada pela onda espalhada de vetor k'	23
Figura 2.7 – Espalhamento de raios X por uma molécula, que é simplesmente o agrupamento de vários átomos	24
Figura 2.8 – Interação da radiação incidente k com os planos cristalinos de uma rede, formando um ângulo θ , mostrando que a relação de interferência é resultado da diferença do caminho óptico percorrido pelos feixes.....	25
Figura 2.9 – Rede de Bravais bidimensional sem nenhuma simetria em particular, apenas sendo uma malha oblíqua. (a) Esboço dos sítios da rede e os vetores primitivos a_1 e a_2 . (b) Esboço do vetor R_n , formador da rede, para determinação de um sítio da rede para o caso de $n_1 = 1$ e $n_2 = 3$	26

Figura 2.10 – Estrutura cristalina sendo uma molécula de 3 átomos a sua unidade de repetição. As moléculas são organizadas ocupando os sítios da rede de Bravais, os quais foram criados pelo vetor R_n	26
Figura 2.11 – A posição de um átomo qualquer em relação ao ponto de referência da rede é dado por $R_n + r_j$, onde R_n é o vetor de construção dos sítios da rede e r_j é o vetor posição a um dos sítios.....	27
Figura 2.12 – Representação da condição de interferência construtiva da lei de Bragg com a interação da radiação com os planos do cristal.....	33
Figura 3.1 – Conexão entre a teoria, experimento e simulações computacionais.....	39
Figura 3.2 – Visualização de partículas ligadas sob potencial similar ao da lei de Hooke, em que d_0 , d , e k_{ij} como sendo, respectivamente, a distância de equilíbrio, o comprimento da ligação entre dois átomos i e j , a constante elástica da força. (a) Mola na posição natural. (b) Mola comprimida.....	43
Figura 3.3 – (a) Representação visual das ligações sequenciais de três partículas i , j e k , onde as ligações químicas formam um ângulo θ_0 (ângulo de equilíbrio) que nos mostra a conformação molecular. (b) Representação do campo de força, sob a representação de uma mola com constante elástica da força k_θ , agindo na estrutura molecular realizando novas conformações na molécula com alterações do ângulo entre as ligações θ_{ijk}	44
Figura 3.4 – Compação de geometrias entre quatro átomos i , j , k e l sendo ligados sequencialmente formando o ângulo diedral ϕ_{ijkl} (a) e sendo ligados com três átomos perimetrados a um átomo central com a visualização do ângulo de inversão ϕ_{ijkl} b).....	45
Figura 3.5 – Interação de uma molécula polar (dipolo permanente) com moléculas apolares (dipolo induzido) induzindo um dipolo elétricos nessas.....	47
Figura 3.6 – Esboço do gráfico de uma função do tipo $U_{van\ der\ Waals} = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$ mostrando o comportamento do potencial de Lennard-Jonnes.....	48
Figura 3.7 – Modelo esquemático do algoritmo Leapfrog para evolução temporal do sistema	52
Figura 4.1 – Estrutura da Na-MMT sob diferentes orientações cristalográficas.....	56
Figura 4.2 – Corte transversal da argila Na-MMT hidratada com (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 20 moléculas de água intercalada.....	58

Figura 4.3 – Figura em cascata das intensidades de raios X da Na-MMT em função do módulo do vetor de espalhamento (Q) e da relação de massa de água (MH ₂ O) pela massa da argila seca (MCLAY).....	59
Figura 4.4 – Espectros de raios X da amostra Na-MMT com 0, 5, 10 e 15 moléculas de água (MH ₂ O / MCLAY = 0, 0.0306, 0.061 e 0.0918). As setas indicam o pico (001).....	60
Figura 4.5 – Relação entre a distância basal e a quantidade de água absorvida pela argila.....	60
Figura 4.6 – Relação entre a distância basal e a quantidade de água absorvida pela argila na região de 1 WL (0,04283 ≤ MH ₂ O/MCLAY ≤ 0,14684).....	61
Figura 4.7 – Gráfico em cascata dos picos (001) na região de 1 WL.....	62
Figura 4.8 – Ajuste de gaussianas: (a) pico (001) para MH ₂ O/MCLAY = 0,1162; (b) pico (005), para MH ₂ O/MCLAY = 0,1224.....	63
Figura 4.9 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (002) na região de 1 WL.....	64
Figura 4.10 – Evolução da intensidade do pico (002) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.....	65
Figura 4.11 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (003) na região de 1 WL.	66
Figura 4.12 – Evolução da intensidade do pico (003) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.....	66
Figura 4.13 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (004) na região de 1 WL.....	67
Figura 4.14 – Evolução da intensidade do pico (004) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.....	67
Figura 4.15 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (005) na região de 1 WL.....	68
Figura 4.16 – Evolução da intensidade do pico (005) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.....	68
Figura 4.17 – Gráfico em cascata da evolução dos picos (006) na região de 1 WL.....	69
Figura 4.18 – Evolução da intensidade do pico (006) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.....	69

Figura 4.19 – Evolução dos picos (00X) com o aumento de moléculas de água na região de 1 WL.....	71
Figura 4.20 – Espectros de simulação da Na-MMT hidratada na região de 1WL com variações de tamanhos das partículas na direção do comprimento C. (a) espectros sobrepostos; (b), (c), (d) e (e) ampliações de regiões dos espectros.....	74
Figura 4.21 – Espectros de simulação da Na-MMT hidratada na região de 1WL com variações de tamanhos das partículas na direção do comprimento B. (a) espectros sobrepostos; (b), (c), (d) e (e) ampliações de regiões dos espectros.....	75
Figura 4.22 – Espectros de simulação da Na-MMT hidratada na região de 1WL com variações de tamanhos das partículas na direção do comprimento A. (a) espectros sobrepostos; (b), (c), (d) e (e) ampliações de regiões dos espectros.....	76
Figura 4.23 – Espectros de raios X da argila Na-MMT após o processo de separação em argila decantada e sobrenadante.....	78
Figura 4.24 – Gráfico experimental da evolução do <i>strain</i> em função do estado de hidratação, cujos dados foram obtidos no LNLS para a Li-Fh. Trabalho associado a tese de doutorado (em andamento) de G. Grassi.....	80
Figura 4.25 – Procedimento de análise de Williamson-Hall das larguras dos picos da Na-MMT em função da posição para algumas situações de inserções de água na argila	81
Figura 4.26 – Evolução do <i>strain</i> na Na-MMT em função da quantidade de água absorvida.....	82
Figura 4.27 – Comparação das relações das distâncias basais da Na-MMT quando submetida a uma pressão de 1 e 1000 atm.....	83
Figura 5.1 – Variações da distância basal em função da umidade relativa para a Fluohectorita com diferentes íons intercalantes (Sódio, Ferro, Níquel e Lítio). Medidas feitas na NTNU/Noruega, em março de 2013.....	85
Figura 5.2 – Intensidade do pico ((001)) para a intercalação de CO ₂ em função do tempo para amostras de NaFh e o LiFh (-30 C e 20 bar) demonstrando o quão mais rápida é a amostra de LiFh. A figura mostra que a intensidade $I(q)$ para as duas amostras após 3,5 h. (à esquerda o pico de intercalação; à direita o pico da argila que ainda não está intercalada). Medida realizada na NTNU/Noruega, dezembro de 2013.....	86

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Dimensões da Supercélula de Na-MMT.....	57
Tabela 4.2 – Critérios de Convergência aplicados na Otimização de Geometria.....	58
Tabela 4.3 – Parâmetros de Ajuste no comportamento dos Picos (00X).....	70

Capítulo 1 – Nanosilicatos

Este capítulo abarca os aspectos gerais dos nanosilicatos, suas características (poros, subgrupos, estruturas, propriedades de absorção e intercalação de água) e as barreiras experimentais ao se estudar as argilas sintéticas e naturais.

1.1 Introdução

Nos tempos atuais, o desenvolvimento da nanociência tem gerado avanços tecnológicos para a ciência dos materiais e para a indústria. Muitas mudanças significativas em diversas áreas da vida partiram desse ramo científico, como por exemplo, a criação de técnicas e recursos mais novos e sofisticados na saúde e comunicação. O aprofundamento dessa área de estudo deu origem a novos materiais e produtos cujo desenvolvimento, até então, não eram possíveis.

Os nanosilicatos fazem parte dessa ciência dos materiais moderna, onde o tetraóxido de silício (SiO_4) constitui-se na principal unidade estrutural, compondo o grupo de minerais mais abundante na constituição rochosa. Por isso, têm sido amplamente estudados e discutidos pelo ramo geológico da ciência. Dentre os nanosilicatos, podemos destacar, especialmente, as argilas, por ser um material conhecido e utilizado pela humanidade desde a antiguidade. Alguns autores acreditam que as argilas, ou minerais de argila, quer como sejam encontrados na natureza ou após as modificações, serão considerados como os materiais do século XXI, por serem abundantes, não provocadoras de mudanças ambientais e devido ao seu caráter sustentável [1].

As argilas são encontradas no solo, por isso, grande parte de seus estudos científicos se referem à sua interação com a água e com gases. Dependendo das condições ambientais, elas podem ser encontradas nas formas rígidas e plásticas (maleáveis). Além do mais, por serem facilmente encontradas na natureza, as argilas naturais são compostos altamente heterogêneos e coexistem com diversos materiais, como metais amorfos e outros minerais associados, os quais chamados de “impurezas”. Com o surgimento de uma química mais moderna nas últimas décadas, foi possível a sintetização desse tipo de material, tornando-o mais limpo e objeto de estudo em diversos ramos da ciência, como a química, a física e a biologia.

As argilas, particularmente, pertencem ao grupo dos filossilicatos, que possui etimologia grega na palavra *phylon* (que significa folha), que são silicatos com a propriedade de se organizarem em forma de folhas empilhadas (também chamadas de lamelas, placas ou

camadas) empilhadas. Sob a ótica atômica, essas folhas são organizadas em seções tetraédricas e octaédricas. Os tetraedros são, geralmente, formados pela sílica (SiO_4), uma estrutura que possui um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, enquanto que os octaedros são formados por átomos de magnésio, alumínio ou outro íon metálico ligado a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas (OH), como mostrado na figura 1.1.

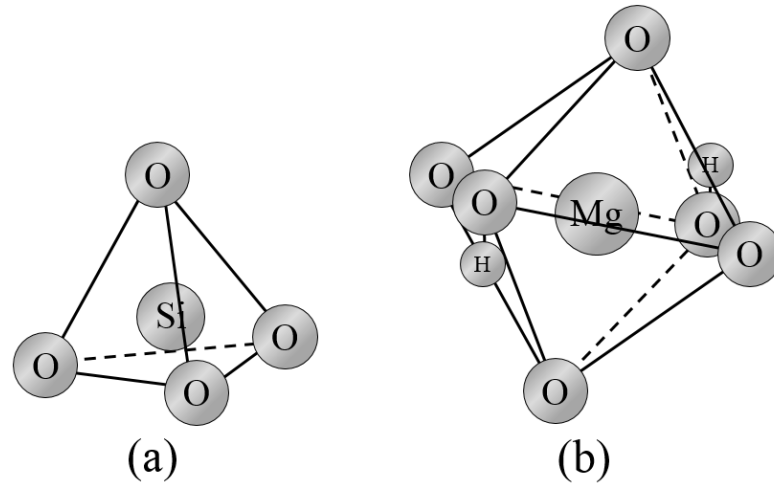


Figura 1.1 – (a) figura esquemática da estrutura tetraédrica com um átomo de silício ligado a quatro oxigênios, formando a sílica. (b) figura esquemática da estrutura octaédrica com um átomo de magnésio ligado a quatro oxigênios e duas hidroxilas.

As argilas também fazem parte do grupo de sistemas complexos. Um sistema complexo é um sistema composto de uma união de componentes que, quando unidos, possuem uma ou mais propriedades não intuitivas das derivações dos componentes individuais. A estrutura atômica de algumas argilas dá a elas capacidade de incorporar moléculas de água ao seu conjunto e por isso também são chamadas de esmectitas. As esmectitas são ditas expansíveis, pois na presença de água elas têm a propriedade de alterar o seu volume e, por isso, uma argila hidratada é um sistema complexo.

1.2 Estrutura das Argilas

As partículas de argila, sob condições ambientais de temperatura e pressão, se apresentam no estado sólido. Portanto, seus átomos oscilam sobre posições de equilíbrio fixas. A distribuição espacial dessas posições de equilíbrio, confere à argila uma estrutura fixa. Microscopicamente, uma partícula de argila é formada por camadas empilhadas e apresentam a característica de estrutura cristalina. Porém, apesar desta característica, várias partículas de

argila não apresentam uma organização cristalina como um todo, mas uma aleatoriedade do conjunto.

As argilas se diferenciam em razão da organização de suas camadas e sua carga líquida. Podemos considerar dois principais grupos.

O primeiro grupo é o de argilas de camadas 1:1. Apresenta predominância de minerais de argila, cuja estrutura cristalina é caracterizada pela existência de camadas constituídas pela alternância de uma folha tetraédrica (com átomos de silício e oxigênio) e de uma folha octaédrica (com átomos de alumínio e hidroxilas), por isso são designadas camadas 1:1. Geralmente a carga elétrica líquida de argilas desse grupo é desprezível. A argila mais conhecida desse grupo é a caulinita, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e por ser uma argila extremamente comum dá-se o nome a esse grupo de grupo da caulinita.

O segundo grupo é o de argilas de camadas 2:1. As argilas desse grupo são formadas por camadas em que cada lamela apresenta três folhas, sendo que uma folha octaédrica encontra-se posicionada entre duas folhas tetraédricas opositoras. Estas placas de argilas podem ser neutras ou possuírem carga líquida significativa, devido a uma distribuição de íons metálicos em suas folhas tetraédricas ou octaédricas. Nesse último caso, a carga elétrica adquirida pela argila é relativamente baixa e, com isso, cátions se posicionam entre as camadas consecutivas da argila com a função de neutralizar a carga do conjunto.

Contudo, esses cátions são livres para se movimentarem, estando presos unicamente pela interação elétrica com as camadas de argila. A Montemorilonita (MMT) destaca-se como a principal argila desse grupo, cuja fórmula química é $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Por este motivo, tais argilas recebem o nome de grupo da Montemorilonita. Neste grupo também são encontradas as esmectitas, que são filossilicatos que apresentam a característica de serem expansíveis e que se constituem no foco desse estudo.

1.3 Poros

Se caracterizam como uns dos principais componentes da argila, pois neles ocorrem a maior parte das interações das partículas de argila com a água, por exemplo. Devido a essa importância, é necessário a identificação dos tipos de poros, e por isso, eles são classificados quanto ao seu tamanho, da seguinte forma:

- Nanoporos: São poros do tamanho médio de 10 nm. É nessa região onde a argila pode intercalar íons e/ou moléculas de outros materiais, permitindo assim controlar, até certo grau, a distância de separação entre as camadas das argilas.

- Mesoporos: São poros da ordem de 1 μm que se originam dos espaços das partículas de argila. Esses poros são muito comuns em argilas pilarizadas, que possuem uma estrutura mais rígida na separação entre as camadas das argilas.
- Macroporos: são poros originados do processo de empacotamento das partículas de argila, ou seja, da organização macroscópica. É responsável pelos processos de infiltração da água, vapores e gases através do solo. Normalmente, no ramo da ciência, são resultados de má preparação da amostra ou da não uniformidade de suas partículas.

Conclui-se que a água armazenada na argila se instala nos mesoporos. Porém, os nanoporos também possuem papel relevante no estudo do seu comportamento, como será discutido mais adiante.

1.4 Intercalação de Água

A interação de água com esses materiais se dá através de dois processos: a absorção e a adsorção.

O processo de absorção ocorre quando submetemos uma argila à umidade. A água presente no ar entra na argila através dos seus nanoporos e ficam confinadas entre as suas camadas. Conforme já comentado, argilas não neutras também possuem cátions confinados nas mesmas regiões da água proveniente da umidade. Devido à polaridade da molécula de água e à carga elétrica do cátion, quando a argila é submetida à umidade, os cátions são solvatados pelas moléculas de água. Este fenômeno de solvatação depende da umidade, da temperatura e da pressão. Conforme esses parâmetros são variados, há o surgimento de regimes de hidratação distintos, caracterizados pela formação de camadas de água (water layers ou WL) nos nanoporos, como pode ser observado na figura 1.2.

Em outro processo, a absorção é verificada quando a água se insere nas partículas de argila ficando confinadas na estrutura cristalina, mais especificamente, nas folhas octaédricas. Enquanto o processo anterior se observa até temperaturas próximas a 120°C, este processo existe até aproximadamente 500°C.

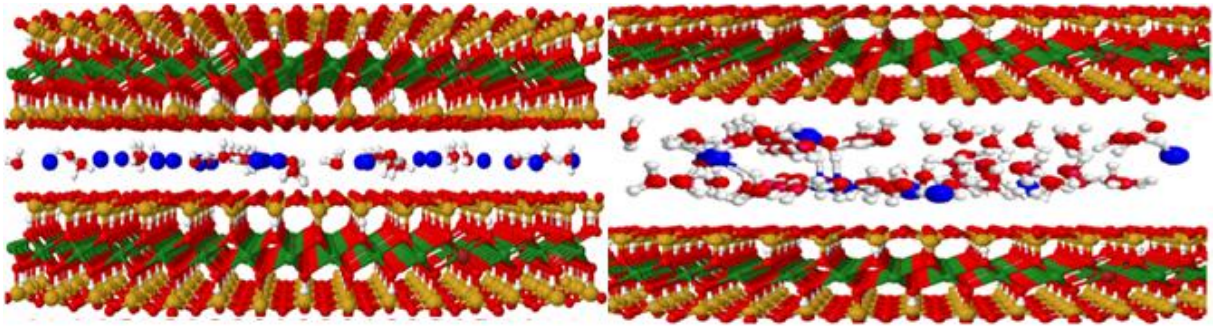


Figura 1.2 – Representação, por simulações pelo método de Monte Carlo, da intercalação de água em uma argila [2]. Os planos superiores e inferiores são as camadas de argila e são identificadas posteriormente, no centro desses planos se encontram as moléculas de água, representadas pelas esferas vermelhas (oxigênio) ligadas às esferas brancas (hidrogênio), e os cátions representados pelas esferas azuis. (a) mostra o regime de uma camada de água e (b) regime de duas camadas de água.

O processo de adsorção é observado quando a água se localiza na superfície da argila. A figura 1.3 demonstra as localizações das moléculas de água a partir da interação com a argila, através dos processos mencionados anteriormente.

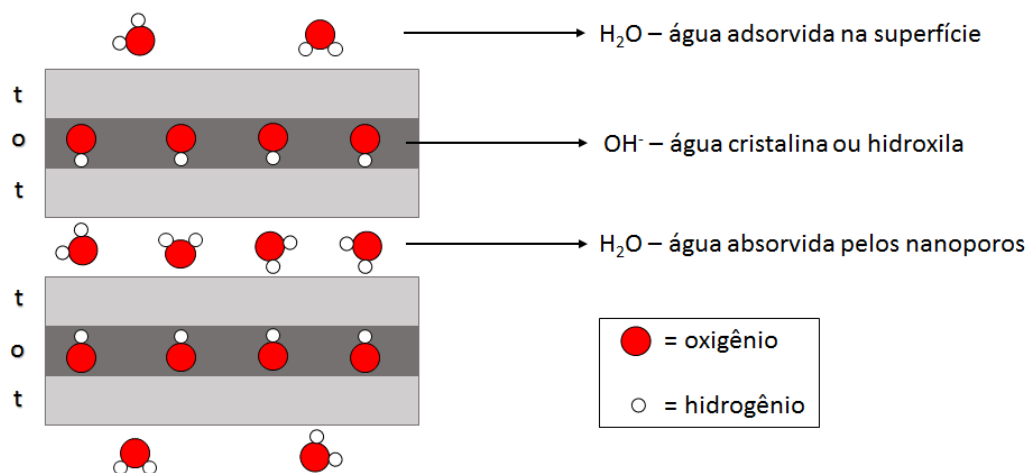


Figura 1.3 – Localização da inserção de água em uma argila mineral. A figura apresenta a água adsorvida na superfície do grão de argila, a água absorvida no espaçamento lamelar e a água cristalina (hidroxila) dentro da estrutura. As folhas tetraédricas e octaédricas são representadas pelas camadas t e o respectivamente.

Como regra geral, todas as argilas adsorvem água, mas não necessariamente irão absorvê-la. A carga líquida e as interações coulombianas entre os cátions e as camadas de argila irão determinar se uma argila sofre ou não a expansão.

Devido à organização de camadas e uma estrutura macroscópica de grãos, as argilas apresentam uma razão superfície/massa (área superficial específica) elevada quando comparada com outras estruturas lamelares. A substituição de metais no plano cristalino ou mudanças do cátion entre as camadas podem criar uma densidade superficial de carga, que no caso de alguns subgrupos de argila, afeta o fenômeno de absorção de água entre as camadas, fazendo com que

elas se movam e torne-se possível o controle da distância que as separam. A habilidade de absorver/adsorver substâncias, como água, gases e outros compostos, é possivelmente a característica mais importante das argilas e, devido à sua mudança de tamanho, são classificadas como expansíveis e não-expansíveis. Aqueles tipos de argilas, também chamadas esmectitas, permitem uma variação considerável do seu volume, conforme a entrada do substrato, conforme a figura 1.4

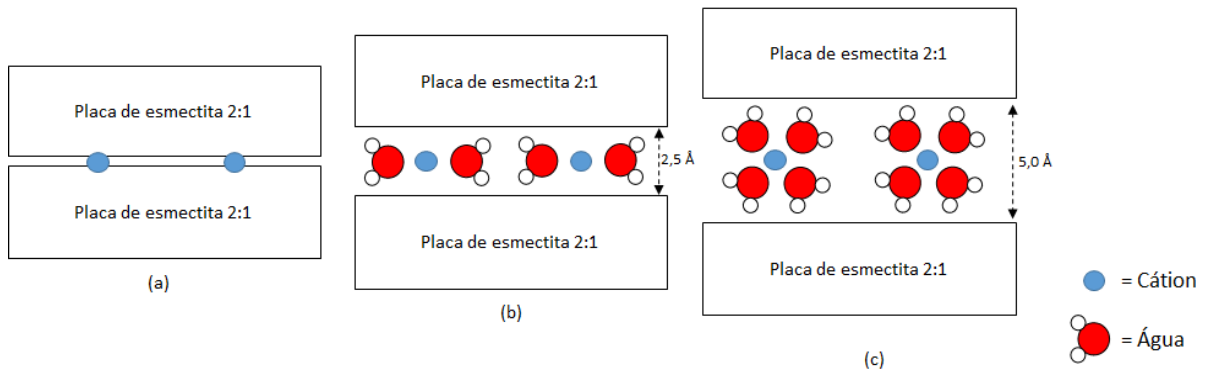


Figura 1.4 – Representação esquemática do tamanho das argilas esmectitas em três regimes de hidratação diferentes quando absorvem água: (a) Zero Water Layer [0 WL]; (b) Um Water Layer [1 WL]; (c) Dois Water Layer [2 WL].

1.5 Célula Unitária

Devido à sua estrutura cristalina, as camadas das argilas podem ser facilmente descritas a partir de uma célula unitária. No caso das esmectitas, argilas de camadas 2:1, sua célula unitária é composta de uma camada octaédrica entremeada por duas camadas tetraédricas idênticas, possuindo basicamente 20 átomos de oxigênio, 4 grupos de hidroxilas em um arranjo de 8 tetraedros, 6 octaedros e 4 cavidades hexagonais por átomos de oxigênio na superfície. Um arranjo dessa estrutura pode ser observado na figura 1.5.

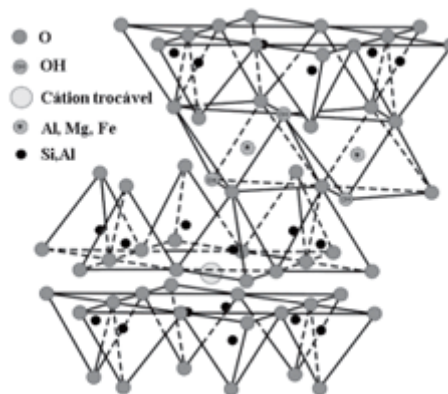


Figura 1.5 – Figura esquemática de uma argila 2:1 do tipo esmectita.

Sob a óptica microscópica, os grãos de argila se assemelham a placas e se organizam em pilhas. São estas pilhas que possuem as características cristalinas da argila. A figura 1.6 demonstra esse tipo de organização e as visões de uma estrutura de uma argila do tipo Fluorohectorita (tipo de argila sintética, semelhante à MMT, mas com o grupo OH das intercâmbios substituídos por Flúor).

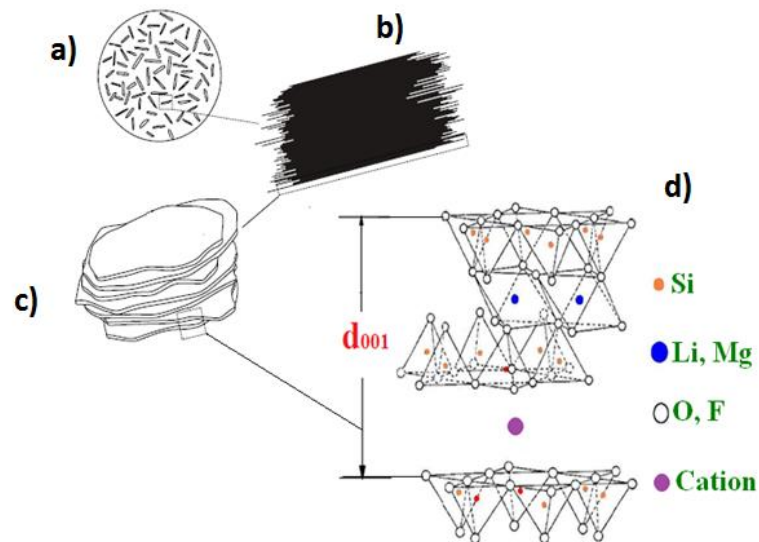


Figura 1.6 – (a) grãos de argila. (b) partícula de argila na escala microscópica formada pelo aglomeramento de camadas. (c) configuração de uma camada dentro da partícula. (d) partícula de argila em escala atômica.

1.6 Subgrupos

As esmectitas se diferenciam pelo tipo e proporção dos elementos das camadas tetraédricas e octaédricas, por isso são divididas nos seguintes subgrupos: Montemorilonita $[(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, bedeitas $[(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}^{3+}_{0,5}\text{Mg}_{0,08})(\text{Al}_{0,36}\text{Si}_{3,64})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, hectoritas $[(\text{Mg}^{2+}_{2,67}\text{Li}^{1+}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2]$, saponitas $[\text{Mg}^{2+}_3(\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ e nontronitas $[(\text{Fe}^{3+}_{1,67}\text{Mg}^{2+}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - (\text{Fe}^{3+}_{2,22})(\text{Al}_1\text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. O nosso interesse para esse trabalho está no subgrupo da Montemorilonita.

1.7 Montemorilonita

A Montemorilonita é uma argila natural sendo $(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ a sua fórmula química simplificada. Compõe o grupo das esmectitas, argilas do tipo 2:1, com duas camadas tetraédricas interligadas por outra camada octaédrica. As suas partículas são de formato planar com um diâmetro médio de aproximadamente $1\mu\text{m}$. Esse filossilicato é caracterizado por ter mais do que 50% de carga na camada octaédrica, ou seja, as trocas inônicas

nas placas da argila ocorrem em maior proporção nessa camada. Diferentemente dos nanosilicatos sintéticos (produzidos em laboratório com grau de pureza elevado), as argilas naturais são completamente heterogêneas, ou seja, apresentam impurezas.

Esse tipo de argila natural possui grandes vantagens: a abundância e o custo reduzido. Com isso, ela possui aplicações em diversos segmentos econômicos e sociais. Como exemplos de uso, podemos citar: o industrial, no ramo de perfuração de petróleo; o científico, a respeito da química como catalisador em processos de craqueamento catalítico e também o farmacológico na produção de cosméticos.

Os planos cristalinos da MMT são compostos por duas camadas tetraédricas, que possuem no centro um átomo de silício ou um átomo de alumínio (silicatos com essa característica também são chamados de aluminosilicatos), envolvendo uma camada octaédrica de átomos de magnésio ou alumínio. A proporção dos átomos de alumínio da camada tetraédrica e dos de magnésio na camada octaédrica é responsável pela carga superficial negativa da placa de argila. Essa carga é balanceada pelo cátion intercalante.

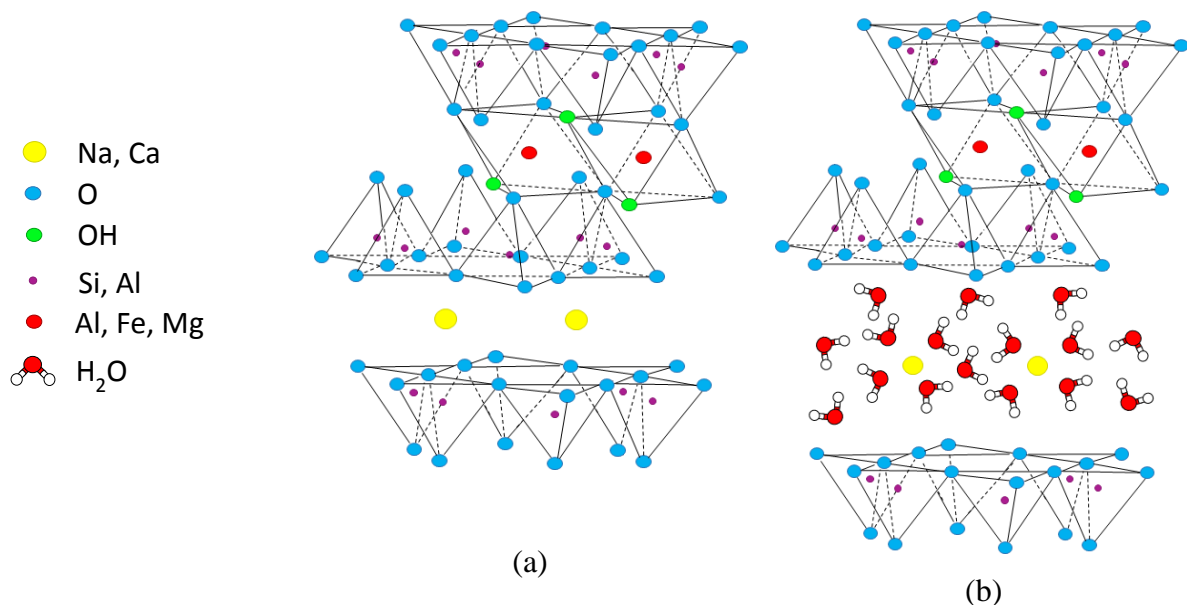


Figura 1.7 – Representação cristalina da Montemorilonita. (a) Montemorilonita sem partículas de água, no estágio de 0 WL. (b) Montemorilonita em um estágio hidratado com partículas de água entre as camadas de argila.

A MMT é um argilomineral dioctaédrico no qual um em cada seis alumínio da camada octaédrica é substituído por magnésio, sendo o principal constituinte das bentonitas (argilas formadas principalmente por esmectitas). De acordo com o tipo de cátion trocável, essas argilas

podem ser divididas em bentonitas que incham, aumentando em até vinte vezes o volume da argila seca quando imersa em água cujo cátion trocável predominante é o sódio, e bentonitas que não incham que cujo cátion trocável predominante é o cálcio ou o magnésio. Podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se argilas ativadas para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais [3]. A figura 1.7 acima nos mostra a visão atômica de uma MMT sem e com hidratação.

1.8 Sódio-Montemorilonita (Na-MMT)

A argila Sódio-Montemorilonita (Na-MMT) constitui-se no objeto de estudo deste trabalho. É uma argila natural que, devido à presença do cátion sódio como íon intercalante, apresenta mudanças características de hidratação a ele. Há vários anos essa argila vem sendo estudada, por isso muito se conhece de suas características, o que foi de grande importância para a sua escolha neste trabalho, pois o foco em questão é a utilização de ferramentas computacionais.

Portanto, este trabalho propõe um estudo comparativo de simulações computacionais para intercalação de água com situações experimentais de observação da argila em temperatura e umidade relativa ambiente, utilizando-se de estudos pela técnica de Difração de Raios X [DRX].

Capítulo 2 – Raios X

Este capítulo apresenta os principais aspectos históricos da descoberta dos Raios X, sua natureza e algumas aplicações. Também serão tratadas as possíveis interações da radiação eletromagnética com a matéria, com enfoque em fenômenos de espalhamento.

2.1 Introdução

Os Raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen no dia 8 de novembro de 1895 e desde então se tornaram uma ferramenta valiosa de estudos. Por terem um comprimento de onda da ordem de Ångstrons ($10^{-10} m$), possuem uma capacidade enorme de penetração pelo fenômeno de difração. A técnica de Difração de Raios X [DRX] (a ser discutida mais adiante) contribuiu com o desenvolvimento científico e que possibilitou o surgimento de diversas aplicações, com destaque para a cristalografia, que tem obtido um papel fundamental no desenvolvimento de várias áreas científicas, tais como determinar os comprimentos e tipos de ligações químicas e analisar as diferenças em escala atômica entre os diversos materiais, especialmente minerais e ligas.

Este método também é o meio utilizado para entender a estrutura e a função de muitas moléculas biológicas, incluindo vitaminas, drogas, proteínas e ácidos nucleicos como o DNA e a sua estrutura de dupla hélice [4]. Nesse mesmo aspecto da interação da radiação com a matéria, as estruturas dos nano compostos têm sido caracterizadas por essa técnica, permitindo uma qualificação de mudanças no espaçamento interlamelar. O progresso na interação dos raios X com a matéria e o conhecimento de como explorá-lo experimentalmente foi firmado na década de 1970 com a percepção de que a radiação sincrotron emitida por aceleradores de partículas eram fontes versáteis e mais intensas que as anteriormente estudadas [5].

2.2 Natureza dos Raios X e Aspectos sob as Visões das Teorias Clássica e Quântica

Após a descoberta dos raios X por Röntgen, ainda era desconhecida a natureza de sua descoberta. Anos depois, chegou-se ao consenso de que os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de Ångstrons ($10^{-10} m$). Sendo uma onda, são caracterizadas pelo seu comprimento de onda λ , ou equivalentemente pelo seu número de onda $k = 2\pi / \lambda$.

Segundo a teoria clássica, concentrando-se apenas no campo elétrico, pelo fato de ele ser um vetor oscilante no tempo e no espaço, ele é representado como $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$, em que \mathbf{r} é o vetor posição no espaço e t o tempo. Para um certo referencial, o vetor \mathbf{r} torna-se dependente apenas de uma das coordenadas do plano cartesiano, tornando-se $\mathbf{r} = z.\mathbf{n}$, onde \mathbf{n} é o vetor unitário na direção do eixo z . Com isso, podemos escrever a amplitude do campo elétrico na forma real como sendo $E_0 \sin(kz)$ ou na forma complexa $E_0 e^{ikz}$. A dependência temporal de uma onda plana que se propaga na direção z pode ser expressa em uma forma, $E_0 e^{i(kz-\omega t)}$. Num sistema tridimensional, a polarização do campo elétrico é escrita em termos do vetor unitário $\boldsymbol{\varepsilon}$ e do vetor de onda ao longo da direção de propagação \mathbf{k} de forma que:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\varepsilon} E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad . \quad (2.1)$$

Como as ondas eletromagnéticas são transversais, temos que $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} = 0$, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0$. Portanto, os campos elétricos \mathbf{E} e magnéticos \mathbf{H} oscilantes são perpendiculares entre si e à direção de propagação da onda, conforme ilustrado pela figura 2.1.

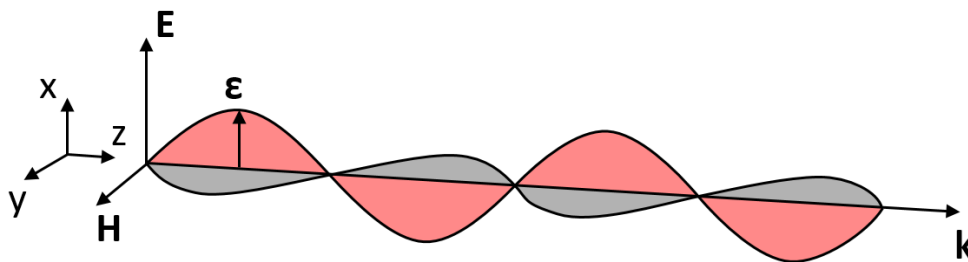


Figura 2.1 – Representação da onda eletromagnética transversal. Os campos \mathbf{E} e \mathbf{H} são perpendiculares entre si e à direção de propagação \mathbf{k} e oscilam sobre os eixos x e y respectivamente.

Agora, sob o olhar da teoria quântica, temos que um feixe monocromático de raios X é composto por um grupo de fótons, cada um contendo energia $\hbar\omega$ e momento $\hbar\mathbf{k}$. A intensidade do feixe depende apenas do número de fótons presentes nesse feixe. A equação que relaciona o comprimento de onda λ , em \AA , e a energia do fóton ϵ em keV é:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{hc}{\epsilon} = \frac{12,398}{\epsilon[\text{keV}]} \quad . \quad (2.2)$$

2.3 Interação da Radiação com a Matéria

Na faixa de energias que inclui os raios X e gama, há várias interações possíveis da radiação com a matéria: interações com o átomo, com os elétrons atômicos ou ainda com o núcleo. No entanto, há também a possibilidade de não-interação, ou seja, a radiação eletromagnética (REM) pode atravessar distâncias consideráveis em um meio material sem modificá-lo e sem se modificar [7]. A REM ionizante é tratada, em boa parte dos casos, como um conjunto de partículas (fótons) com momento definido e podem ocorrer interações similares a colisões, em que o fóton transfere energia e momento para outras partículas. As principais interações que ocorrem na matéria com fótons de energias na faixa de poucos keV até dezenas de MeV são:

- Espalhamento Coerente (ou efeito Rayleigh): corresponde à absorção e re-emissão da radiação pelo átomo, em uma direção diferente da de incidência. Somente neste efeito a radiação é tratada como onda, em todos os outros ela é considerada como partículas (fótons);
- Efeito Fotoelétrico: o fóton incidente é absorvido pelo átomo e um elétron atômico é arrancado para se mover no material. A energia cinética adquirida por esse elétron é a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron ao átomo;
- Efeito Compton (ou espalhamento inelástico): trata-se do espalhamento de um fóton por um elétron livre do material. Há transferência de parte da energia e do momento do fóton para o elétron, e um fóton com a energia restante é espalhado em outra direção;
- Produção de Pares Elétron-Pósitron: Neste processo, o fóton é absorvido e toda sua energia é convertida em massa de repouso e energia cinética de um par partícula/antipartícula – elétron/pósitron. É interpretada como a transição de um elétron de um estado de energia total negativa para um estado de energia total positiva; a diferença de energia entre os dois estados é a energia do fóton incidente, que é absorvido; a lacuna de um elétron no conjunto de estados de energia negativa é observada como um pósitron [8]. É possível a criação de outros pares de partícula/antipartícula, mas a energia necessária do fóton é muito mais elevada. O efeito é resultado da interação entre o fóton e o campo eletromagnético, e ocorre normalmente nas vizinhanças do núcleo, podendo também acontecer devido à interação do fóton com o campo de qualquer partícula carregada, incluindo os elétrons atômicos. Neste caso particular, um elétron atômico também é ejetado e o efeito é chamado de produção de tripleto. É mais provável quanto mais intenso for o campo;
- Reações Fotonucleares: a principal reação nuclear provocada por fótons é a fotodesintegração, que equivale a um ‘efeito fotonuclear’ num paralelo com o efeito fotoelétrico. O fóton com energia maior que a energia de ligação de núcleos é absorvido

pelo núcleo que libera um próton ou um nêutron com energia cinética suficiente para abandonar o núcleo, que se transforma em outra espécie nuclear.

Todos os fenômenos de efeito fotoelétrico, produção de pares e reações fotonucleares, implicam na absorção do fóton incidente, enquanto que nos fenômenos de espalhamento coerente (efeito Rayleigh) e efeito Compton, ocorre um espalhamento da radiação eletromagnética. Portanto, podemos resumir os efeitos de interação da radiação com a matéria em absorção e espalhamento.

2.4 Espalhamento de Raios X

Quando os raios X são tratados nos estudos de materiais, normalmente utilizam-se radiações com energia da ordem de 2 a 10 keV, já descartados os efeitos de produção de pares e reações fotonucleares, pois são processos que exigem radiação com energia média da ordem de MeV.

Na descrição de um evento de espalhamento, o campo elétrico oscilante de uma radiação eletromagnética exerce uma força na carga eletrônica, originária da Força de Lorentz, que é acelerada e irradia a onda espalhada (refletida). Segundo a teoria clássica, a onda refletida possui comprimento de onda igual à onda incidente. De modo contrário, na descrição quântica, o fóton de raios X possui momento $\hbar k$ e energia $\hbar\omega$ [5]. Essa energia pode ser transferida para o elétron resultando em um fóton espalhado com uma frequência menor que a do fóton incidente, ocorrendo o espalhamento inelástico. Contudo, pela faixa de energia da radiação, pode-se fazer a aproximação cinemática, considerando-se a predominância do espalhamento atômico do tipo Rayleigh. Os demais efeitos, como efeito Compton (espalhamento inelástico) e efeito fotoelétrico, são desconsiderados em virtude da baixa energia do fóton incidente.

2.4.1 Espalhamento por um Elétron

O espalhamento mais básico que se pode considerar é o espalhamento singular, ou seja, o resultante da interação da radiação com uma única partícula, no caso um elétron-livre. A habilidade de um elétron espalhar uma onda eletromagnética é expressa em termos do *comprimento de espalhamento*.

A figura 2.2 mostra um experimento de espalhamento genérico. A quantidade fundamental determinada em um experimento desse tipo é a *seção de choque diferencial de espalhamento*, que é definida por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{I_{sc}}{\Phi_0 \Delta\Omega} \quad , \quad (2.3)$$

onde o fluxo Φ_0 representa a intensidade do feixe incidente, que é o número de fótons que atravessam uma determinada região por unidade de tempo. O processo de espalhamento se dá quando os fótons do feixe incidente interagem com o objeto alvo. I_{sc} está relacionado ao número de fótons espalhados por segundo no detector, que está situado a uma distância R do objeto e subtende um ângulo sólido $\Delta\Omega$. A seção de choque é, então, a medida da eficiência no processo de espalhamento relacionada ao experimento, onde o fluxo do feixe incidente e o tamanho do detector foram normalizados.

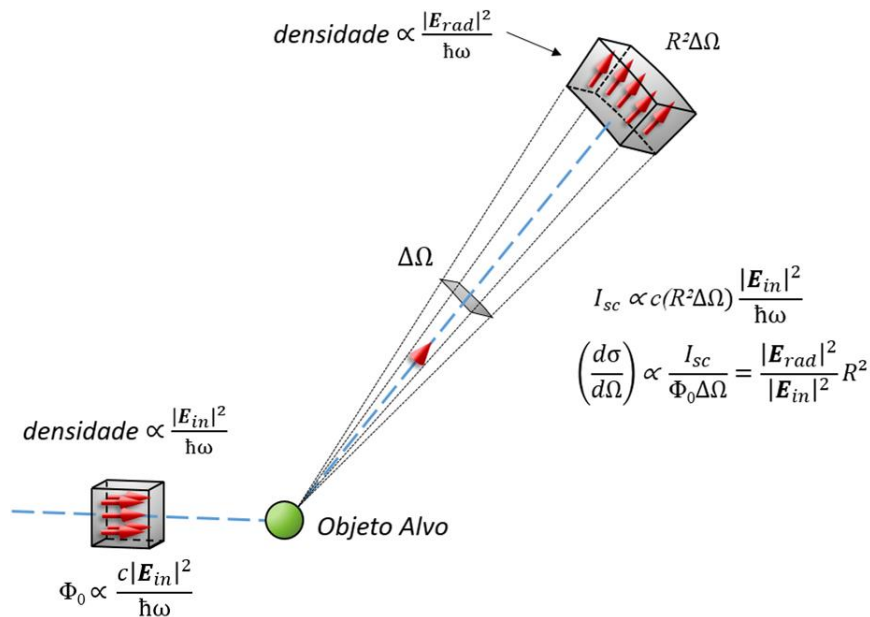


Figura 2.2 – Esquema de um experimento de espalhamento de forma genérica. Pode-se determinar a seção de choque $d\sigma/d\Omega$ que é a razão entre as intensidades do campo incidente e espalhado. O fluxo do feixe incidente Φ_0 é o número de partículas por unidade de área por unidade de tempo. Para uma onda eletromagnética, o fluxo é proporcional a $|E_{in}|^2$ multiplicado pela velocidade da luz, c . Esse feixe incidente interage com o objeto alvo para produzir o feixe espalhado. Um detector registra a intensidade do feixe espalhado, I_{sc} , definido como o número de registros de contagens por segundo, que é proporcional a $|E_{rad}|^2$ multiplicado pela área do detector e a velocidade da luz. O detector é localizado a uma distância R do objeto alvo e subtende um ângulo sólido $\Delta\Omega$.

Para o caso particular de espalhamento de uma onda eletromagnética detalhado na figura 2.2, uma expressão para Φ_0 pode ser construída em termos do campo elétrico do feixe incidente, E_{in} . Como sabemos, a densidade de energia é proporcional a $|E_{in}|^2$, portanto, a densidade de fótons é proporcional a $|E_{in}|^2 / \hbar\omega$, enquanto o fluxo Φ_0 é a densidade numérica de fótons vezes

a velocidade da luz (c). De modo similar, podemos concluir as relações das intensidades do feixe espalhado, porém a densidade numérica será proporcional a $|\mathbf{E}_{rad}|^2$. Essa quantidade deve ser multiplicada pela área do detector, $R^2\Delta\Omega$, e a velocidade da luz para obtermos uma relação para I_{sc} . Com isso, a seção de choque é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{|\mathbf{E}_{rad}|^2 R^2}{|\mathbf{E}_{in}|^2} . \quad (2.4)$$

Na descrição clássica do efeito de espalhamento, um elétron, quando atingido pela onda eletromagnética incidente, será forçado a vibrar devido ao campo elétrico do feixe de radiação, conforme mostra a figura 2.3. O elétron oscilante age como uma fonte e irradia uma onda esférica $\mathbf{E}_{rad} \propto \boldsymbol{\varepsilon}' e^{ikR}/R$. O problema então é calcular o campo de radiação em um ponto de observação X. Inicialmente, consideramos esse ponto no plano da onda incidente, a um ângulo de $90^\circ - \Psi$ em relação à propagação da onda espalhada.

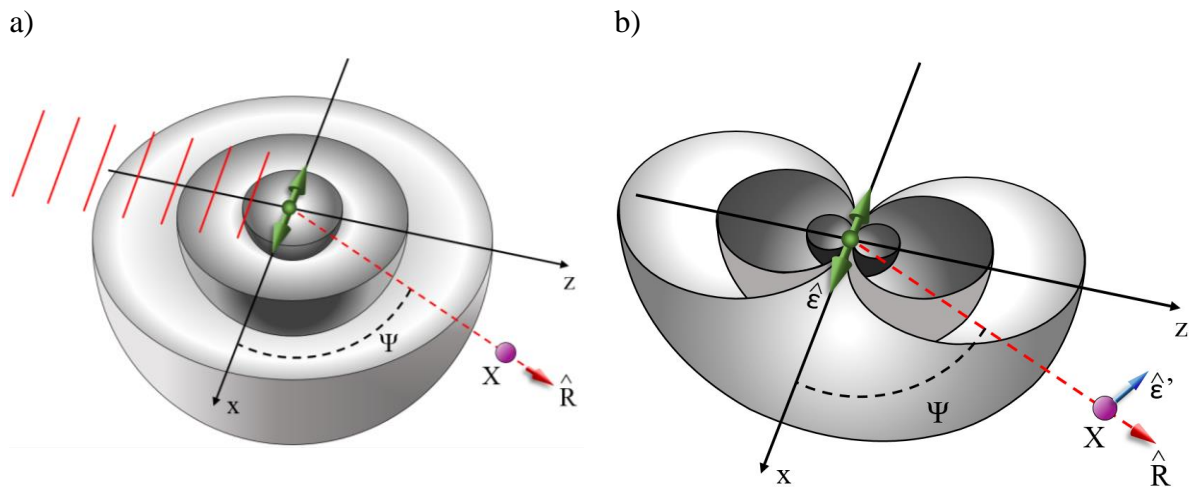


Figura 2.3 – (a) Campo elétrico incidente de onda plana sobre um elétron, fazendo-o oscilar ao longo da direção de polarização do campo, então ele irradia uma onda esférica. (b) Por geometria, $\sin \Psi = -\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}'$, onde $\boldsymbol{\varepsilon}$ ($\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}'$) representa a polarização do feixe incidente (espalhado).

A onda espalhada tem amplitude proporcional à carga eletrônica ($-e$), e a aceleração, $a_x(t')$, onde t' é o tempo de acontecimento do evento, anterior ao tempo de observação t . Essa diferença de tempo é proveniente do espaço do ponto de emissão até o ponto de observação que a radiação deve percorrer, a uma velocidade c . O campo de radiação tem a seguinte forma:

$$E_{rad}(R, t) = \left(\frac{-e}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \right) a_x(t') \sin \Psi , \quad (2.5)$$

onde $t' = t - R/c$, que é o tempo retardado.

A radiação eletromagnética proveniente da agitação elétron é irradiado em todas as direções. A visualização da propagação dessa radiação pode ser assimilada ao modelo de uma fonte de emissão de ondas mecânicas bidimensionais (similar a uma fonte oscilante sobre uma lâmina de água), com uma única diferença, a emissão é tridimensional. Dessa forma, observa-se uma casca esférica imaginária que se propaga com o elétron no centro da emissão. A energia total que está presente nessa casca esférica é dada pela multiplicação da densidade de energia, proporcional a $|\mathbf{E}_{rad}|^2$, pela área total da esfera, proporcional a R^2 . Como $\mathbf{E}_{rad} \propto R^{-1}$, então a energia total independe de R . O fator posterior de $\sin \Psi$ foi incluído para permitir a variação da aceleração do elétron mediante a posição do ponto de observação. Para um observador no plano x-z, a aceleração é nula quando $\Psi = 0^\circ$ e máxima quando $\Psi = 90^\circ$. Com isso, podemos dizer que a aceleração observada é a aceleração máxima vezes $\sin \Psi$.

A aceleração total é dada pela força dividida pela massa do elétron, com a qual obtemos:

$$a_x(t) = \frac{-eE_0 e^{-i\omega t'}}{m} = \frac{-e}{m} E_{in} e^{i\omega(R/c)} = \frac{-e}{m} E_{in} e^{ikR} , \quad (2.6)$$

onde $E_{in} = E_0 e^{-i\omega t}$ é o campo elétrico da onda incidente. Utilizando a Equação (2.6) e substituindo na equação (2.5), obteremos a seguinte expressão:

$$\frac{E_{rad}(R, t)}{E_{in}} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) \frac{e^{ikR}}{R} \sin \Psi . \quad (2.7)$$

Se $\hat{\epsilon}$ e $\hat{\epsilon}'$ são, respectivamente, as direções de polarizações dos campos incidente e irradiado, então podemos concluir analisando a figura 2.3 (b) que $\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}' = \cos(90^\circ + \Psi) = -\sin \Psi$. Com isso, podemos ver que a equação (2.7) é válida para todos os ângulos de observação possíveis.

O termo entre parênteses na referida equação é chamado de comprimento de espalhamento de Thomson ou raio clássico do elétron¹:

$$r_0 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right) = 2,82 \times 10^{-5} \text{ \AA} , \quad (2.8)$$

então, podemos reescrever a equação (2.7) e encontrar um resultado simplificado para a razão entre os campos incidente e irradiado:

$$\frac{E_{rad}(R, t)}{E_{in}} = -r_0 \frac{e^{ikR}}{R} |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'| , \quad (2.9)$$

tão logo, se aplicarmos esse resultado na equação (2.4), a seção de choque diferencial pode ser escrita como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = r_0^2 |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'|^2 . \quad (2.10)$$

O fato $|\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'|^2$ tem implicações importantes para escolha da geometria ideal para diferentes tipos de experimentos de raios X [5]. Esse fator é denominado fator de polarização para espalhamento P, que possui dependência da fonte geradora da radiação.

$$P = |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}'|^2 =$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{radiação sincrotron: plano de espalhamento vertical} \\ \cos^2 \psi & \text{radiação sincrotron: plano de espalhamento horizontal} \\ \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \psi) & \text{fonte não polarizada} \end{array} \right. \quad (2.11)$$

¹ O nome ‘raio clássico do elétron’ é o resultado do cálculo clássico da auto-energia eletrostática necessária para formar uma partícula carregada, no caso o elétron. Este cálculo consiste em igualar o termo eletrostático e o termo relativístico:

$$mc^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} .$$

Quando efetuarmos a integração da seção de choque diferencial sobre todos os ângulos possíveis de espalhamento, obteremos a seção de choque total para o espalhamento.

2.4.2 Espalhamento por dois Elétrons

Conforme discutido no tópico anterior, um objeto constituído por apenas um elétron, sendo atingido por uma radiação, é o sistema de espalhamento mais elementar possível. Se seguimos o mesmo pensamento, um conjunto formado por dois elétrons se torna a estrutura mais simples possível de ser concebida. A figura 2.4 esboça essa estrutura.

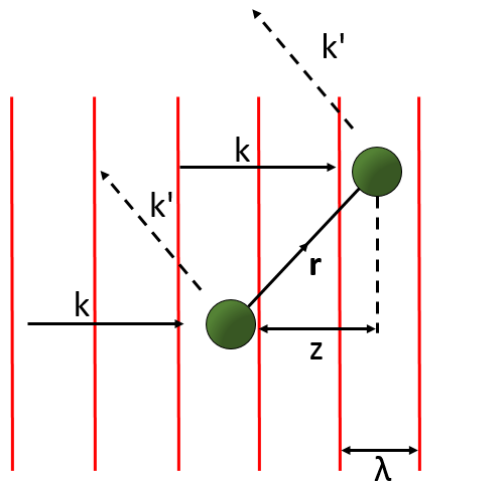


Figura 2.4 – Espalhamento elástico de um feixe de raios X em um sistema de dois elétrons. A radiação incidente é caracterizada pelo vetor de onda k , e a frente de onda é representada pelas linhas verticais. O raio X espalhado é observado na direção k' .

Considerando-se um sistema de dois corpos, pode-se fixar a origem em um dos elétrons, enquanto o outro permanecerá a uma distância definida e apontada pelo vetor r . Para determinar as características dessa estrutura, necessita-se apenas determinar o vetor r . A figura 2.4 mostra uma onda incidindo sobre um sistema de dois elétrons

Uma radiação incidente, que é caracterizada pelo vetor de onda k , chega ao elétron posicionado em r depois de ser espalhada pelo elétron na origem. A diferença de fase entre as ondas incidente e espalhada é $\phi = (k - k') \cdot r \equiv Q \cdot r$, que define o vetor transferência de momento $Q \equiv k - k'$.

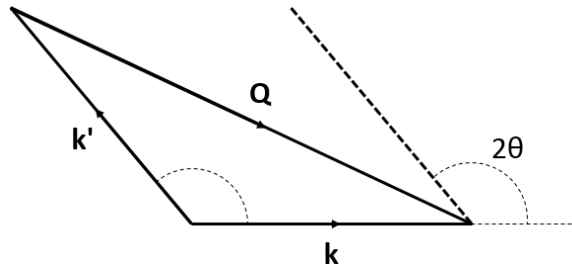


Figura 2.5 – Definição do vetor \mathbf{Q} pela diferença entre os vetores de onda incidente (\mathbf{k}) e espalhado (\mathbf{k}').

Considerando um espalhamento elástico, temos que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, portanto, podemos observar que o módulo do vetor de espalhamento possui uma relação com o ângulo de espalhamento 2θ . Com isso, temos que:

$$Q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(2\theta) . \quad (2.12)$$

Aplicando-se a condição de espalhamento elástico, temos que:

$$Q^2 = k^2[2 - 2 \cos(2\theta)] , \quad (2.13)$$

$$Q^2 = 2k^2[1 - \cos(2\theta)] , \quad (2.14)$$

$$Q^2 = 2k^2[1 - \cos^2 \theta + \sin^2 \theta] , \quad (2.15)$$

$$Q^2 = 2k^2[\sin^2 \theta + \sin^2 \theta] , \quad (2.16)$$

$$Q^2 = 4k^2 \sin^2 \theta , \quad (2.17)$$

$$|\mathbf{Q}| = 2k \sin \theta . \quad (2.18)$$

Sabendo que $k = 2\pi/\lambda$, podemos reescrever a equação (2.18) em função com comprimento de onda. Portanto, temos que:

$$|\mathbf{Q}| = 2k \sin \theta = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta . \quad (2.19)$$

A amplitude de espalhamento para um sistema de dois elétrons possui a seguinte forma:

$$A(\mathbf{Q}) = -r_0(1 + e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}) . \quad (2.20)$$

Através da equação (2.20), podemos concluir que a intensidade vale:

$$I(\mathbf{Q}) = A(\mathbf{Q})A^*(\mathbf{Q}) , \quad (2.21)$$

$$I(\mathbf{Q}) = r_0^2(1 + e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}})(1 + e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}) = 2r_0^2[1 + \cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r})] . \quad (2.22)$$

Para uma distribuição de vários elétrons, a amplitude de espalhamento pode ser descrita como sendo um somatório de das amplitudes de espalhamentos de todos os elétrons contidos num sistema, sendo escrita conforme abaixo:

$$A(\mathbf{Q}) = -r_0 \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} , \quad (2.23)$$

onde \mathbf{r}_j representa o vetor posição do j -ésimo elétron. Caso haja uma distribuição contínua de elétrons no sistema, a somatória é aproximada para uma integral. Portanto, o modelo padrão de difração de uma amostra pode ser construído considerando o espalhamento por todos os elétrons em um átomo [8].

2.4.3 Média Orientacional

Para calcular a intensidade do espalhamento do sistema esboçado pela figura 2.4, é necessário especificar o ângulo entre o vetor de espalhamento \mathbf{Q} e o vetor posição \mathbf{r} . Para muitos sistemas, como moléculas ou agregados em solução, o vetor \mathbf{r} está relacionado de maneira aleatória ao vetor \mathbf{Q} . Pode-se generalizar o resultado obtido na equação (2.22), considerando um sistema de duas partículas, uma na origem com amplitude de espalhamento f_1 e outra na posição \mathbf{r} com amplitude de espalhamento f_2 . A amplitude de espalhamento é dada como sendo:

$$A(\mathbf{Q}) = f_1 + f_2 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} . \quad (2.24)$$

Tomando a equação (2.21) que define a intensidade de espalhamento, vemos que:

$$I(\mathbf{Q}) = f_1^2 + f_2^2 + f_1 f_2 e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} + f_1 f_2 e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} . \quad (2.25)$$

Se considerarmos que o módulo do vetor \mathbf{r} seja fixo, mas com distribuições que variam apenas na sua direção, a intensidade medida é a média orientacional sobre todas as direções possíveis.

$$\langle I(\mathbf{Q}) \rangle_{\text{m\u00e9dia orientacional}} = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1f_2 \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle_{\text{m\u00e9dia orientacional}} , \quad (2.26)$$

onde observamos que:

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle . \quad (2.27)$$

A m\u00e9dia orientacional do fator de fase \u00e9:

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \sin \theta \, d\theta d\varphi}{\int \sin \theta \, d\theta d\varphi} = \frac{\int e^{iQr \cos \theta} \sin \theta \, d\theta d\varphi}{\int \sin \theta \, d\theta d\varphi} , \quad (2.28)$$

\u00e9 f\u00e1cil ver que $\int \sin \theta \, d\theta d\varphi = 4\pi$, enquanto que a integral do numerador \u00e9

$$\begin{aligned} \int e^{iQr \cos \theta} \sin \theta \, d\theta d\varphi &= 2\pi \int_0^\pi e^{iQr \cos \theta} \sin \theta \, d\theta \\ &= 2\pi \left(\frac{-1}{iQr} \right) \int_{iQr}^{-iQr} e^x dx = 4\pi \frac{\sin Qr}{Qr} . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Portanto, aplicando-se na equa\u00e7\u00e3o (2.28) os resultados obtidos, vemos que a m\u00e9dia orientacional do fator de fase \u00e9

$$\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rangle = \frac{\sin Qr}{Qr} . \quad (2.30)$$

Procedendo-se de modo semelhante, \u00e9 f\u00e1cil concluir a express\u00e3o da equa\u00e7\u00e3o (2.27).

Generalizando o resultado para um sistema contendo N part\u00edculas, com amplitudes de espalhamento caracter\u00edsticas a cada uma (f_1, \dots, f_N), obteremos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
\left\langle \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle &= |f_1|^2 + |f_2|^2 + \dots + |f_N|^2 \\
&+ 2f_1f_2 \frac{\sin(Qr_{12})}{Qr_{12}} + 2f_1f_3 \frac{\sin(Qr_{13})}{Qr_{13}} + \dots + 2f_1f_N \frac{\sin(Qr_{1N})}{Qr_{1N}} \\
&+ 2f_2f_3 \frac{\sin(Qr_{23})}{Qr_{23}} + \dots + 2f_1f_N \frac{\sin(Qr_{2N})}{Qr_{2N}} \\
&+ \dots + f_{N-1}f_N \frac{\sin(Qr_{N-1N})}{Qr_{N-1N}},
\end{aligned} \tag{2.31}$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, etc. Esse formalismo foi introduzido por Debye em 1915 (DEBYE, 1915). Entretanto, o interesse deste estudo é o espalhamento de raios X em elétrons que estão ligados, e que, portanto, não podem ser considerados como partículas pontuais, e sim como distribuições de carga, característica dos materiais cristalinos.

2.4.4 Espalhamento por um Átomo

Do espalhamento de um elétron, procederemos ao espalhamento proveniente de um átomo com um número Z de elétrons. Partindo de uma visão clássica, podemos definir os elétrons como uma distribuição de carga ao redor do núcleo, semelhantemente a um a nuvem, com densidade de partículas $\rho(\mathbf{r})$, conforme podemos ver na figura 2.6. Tomando $d\mathbf{r}$ a unidade de volume diferencial situada a uma distância \mathbf{r} no núcleo atômico, a radiação espalhada pelo átomo é uma superposição de contribuições de diferentes unidades de volume. A carga elétrica desse elemento de volume é $-\epsilon\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, onde a integral de $\rho(\mathbf{r})$ é igual ao número total de elétrons Z em um átomo. A amplitude de espalhamento é dada por:

$$f^0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \begin{cases} Z \text{ para } Q \rightarrow 0 \\ 0 \text{ para } Q \rightarrow \infty \end{cases}, \tag{2.32}$$

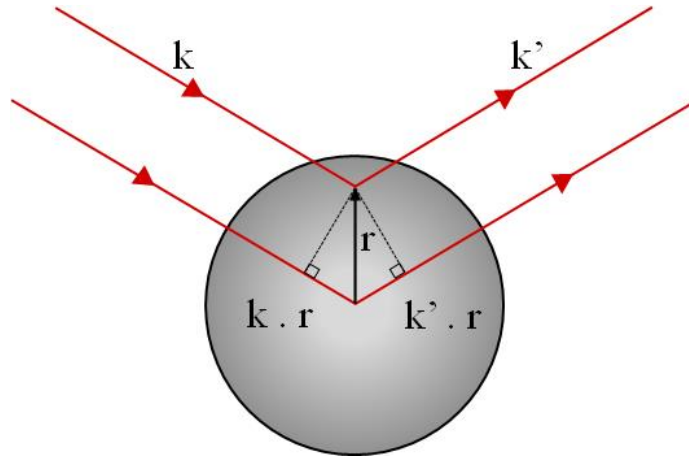


Figura 2.6 – Espalhamento elástico por um átomo de um feixe incidente de vetor de onda \mathbf{k} para uma direção dada pela onda espalhada de vetor \mathbf{k}' .

onde $f^0(\mathbf{Q})$ é chamado de fator de forma atômica em unidades de comprimento de espalhamento Thomson, $-r_0$. No limite para $\mathbf{Q} \rightarrow 0$, todos os elementos de volumes espalham em fase e então $f(\mathbf{Q} = 0) = Z$, em que Z representa o número de elétrons do átomo. À medida que \mathbf{Q} aumenta de valor, partindo do zero, os diferentes elementos de volume passam a espalhar a radiação com diferenças de fase e conseqüentemente, $f(\mathbf{Q} \rightarrow \infty) = 0$. O lado direito da equação (2.32) é facilmente observado como uma transformação de Fourier.

2.4.5 Espalhamento por uma Molécula

Já introduzido o espalhamento por um elétron e de forma subsequente, por um átomo composto de Z elétrons, o próximo passo em complexidade é naturalmente apresentar o espalhamento por uma composição de átomos, ou seja, uma molécula. Como o comprimento de espalhamento de um átomo é resultado do fator de forma dele, o comprimento de espalhamento de uma molécula será resultado da soma dos fatores de forma de cada átomo. Definindo j como o número do j -ésimo átomo de uma molécula, temos que:

$$F^{\text{mol}}(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad , \quad (2.33)$$

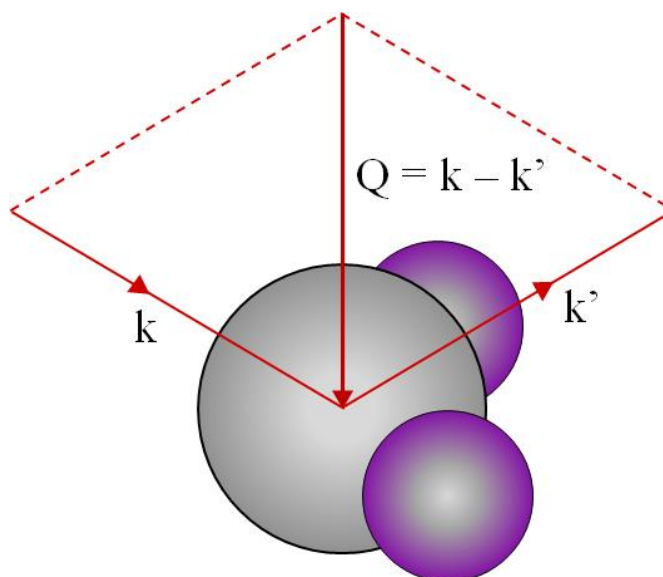


Figura 2.7 – Espalhamento de raios X por uma molécula, que é simplesmente o agrupamento de vários átomos.

onde, $f_j(\mathbf{Q})$ é o fator de forma do átomo j em uma molécula. Se, experimentalmente, puder obter a intensidade $|F^{\text{mol}}(\mathbf{Q})|^2$ para vários valores de \mathbf{Q} , então é possível determinar a posição \mathbf{r}_j de cada átomo na molécula. Contudo, o comprimento de espalhamento de uma única molécula não é suficiente para produzir um sinal mensurável, nem mesmo se utilizarmos os feixes de Raios X mais intensos dos sincrotrons hoje existentes. Portanto, é necessário que uma amostra contenha várias moléculas, tanto para materiais cristalinos como não-cristalinos. Contudo, há uma expectativa futura que, com o aumento da brilhância das fontes de radiação, poderemos ter geração de sinais de uma simples molécula.

2.4.6 Espalhamento por um Cristal

A cristalinidade de um material cristalino não está relacionada à sua aparência superficial, pois ela se encontra nos níveis microscópicos, devido ao fato de os íons possuírem uma periodicidade no espaço, ou seja, uma organização em um arranjo. Esta regularidade em nível microscópico foi alvo de muitas hipóteses para explicar as regularidades geométricas simples observadas nos cristais, em que as suas faces planas formam apenas alguns ângulos definidos entre si. Graças aos trabalhos de William Henry Bragg e seu filho, William Lawrence Bragg, esta propriedade recebeu confirmação experimental direta em meados de 1913. Fundamentou-se a matéria da cristalografia por DRX e deu-se início às investigações de como os átomos se

organizam nos sólidos [10]. Um tratamento elementar para espalhamento de raios X em uma rede cristalina é o dado pela Lei de Bragg:

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad , \quad (2.34)$$

onde m é um número inteiro. Esta expressão é a condição de interferência construtiva das ondas que possuem um ângulo de incidência θ em relação a um conjunto de planos cristalinos da rede separados por uma distância d , como podemos observar na figura 2.8.

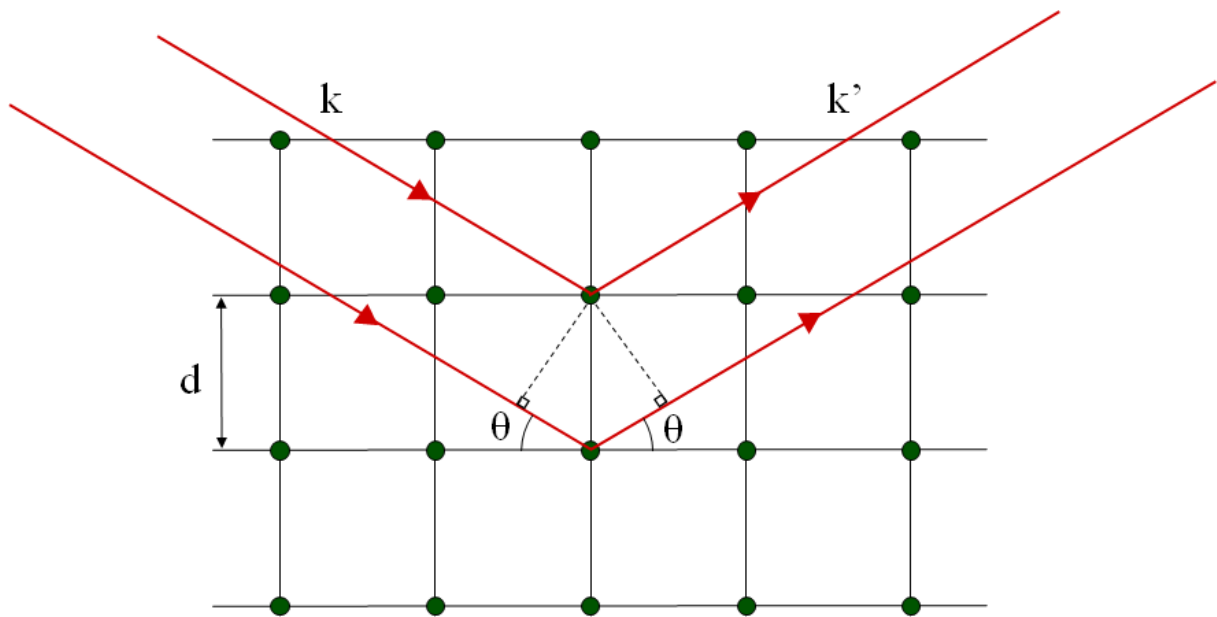


Figura 2.8 – Interação da radiação incidente k com os planos cristalinos de uma rede, formando um ângulo θ , mostrando que a relação de interferência é resultado da diferença do caminho óptico percorrido pelos feixes.

A Lei de Bragg é muito útil em algumas situações de estudo, porém possui certas limitações, principalmente pelo fato de ela não permitir calcular a intensidade de espalhamento para que interferências construtivas ocorram. Para conseguirmos isso, precisamos desenvolver, de modo similar ao que já foi apresentado, a amplitude de espalhamento para um cristal, mas, antes disso, devemos especificar a estrutura cristalina. Primeiramente, uma rede de pontos deve ser definida no espaço, a qual deve refletir a simetria do cristal, o que nos levará à escolha de uma célula unitária. Essa rede é chamada de rede de Bravais, composta por um arranjo infinito de pontos com arranjo e orientações discretos, que não podem ser diferenciados por suas formas. Também podemos considerar uma rede de Bravais sendo constituída por todos os pontos com vetores de posições \mathbf{R}_n da forma $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são

quaisquer três vetores linearmente independentes e n_1, n_2 e n_3 são quaisquer números inteiros [10]. A figura 2.9 (a) e (b) ilustra uma rede de Bravais de 2 dimensões.

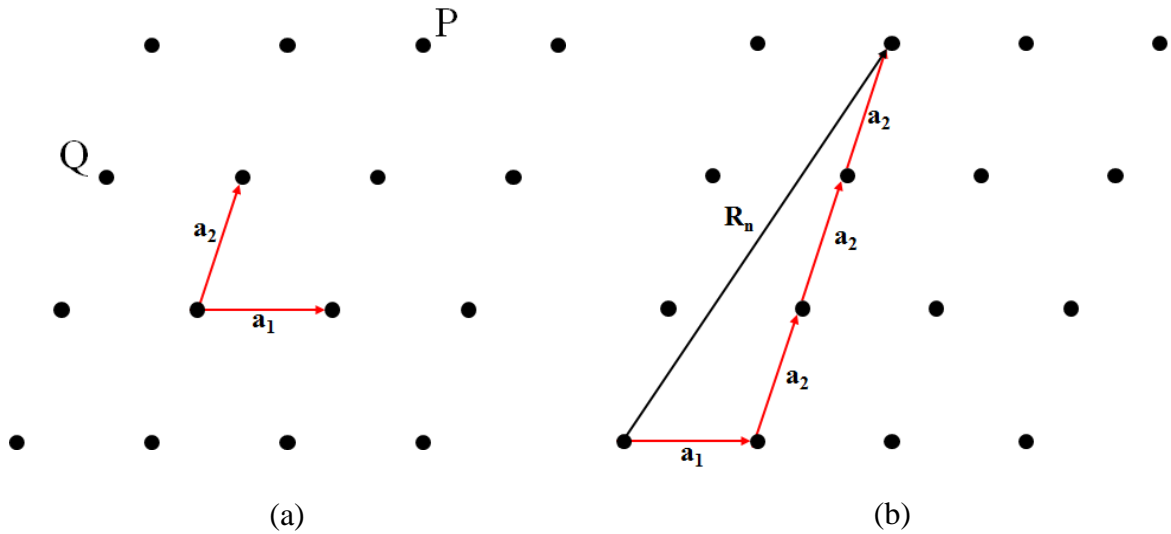


Figura 2.9 – Rede de Bravais bidimensional sem nenhuma simetria em particular, apenas sendo uma malha oblíqua. (a) Esboço dos sítios da rede e os vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . (b) Esboço do vetor \mathbf{R}_n , formador da rede, para determinação de um sítio da rede para o caso de $n_1 = 1$ e $n_2 = 3$.

Em cada sítio da rede de Bravais, estará localizada a unidade de repetição da rede, podendo ser ela ser um átomo ou agrupamento de átomos (molécula ou agregado iônico), formando então a rede cristalina. A figura 2.10 apresenta um esboço de uma rede cristalina com a presença de moléculas nos sítios da rede de Bravais.

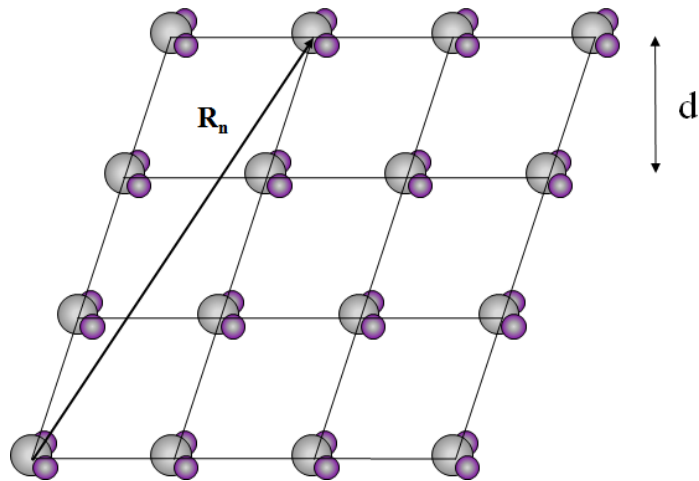


Figura 2.10 – Estrutura cristalina sendo uma molécula de 3 átomos a sua unidade de repetição. As moléculas são organizadas ocupando os sítios da rede de Bravais, os quais foram criados pelo vetor \mathbf{R}_n .

Se considerarmos $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ como sendo os vetores que definem a rede e \mathbf{r}_j o vetor posição dos átomos com respeito a qualquer sítio particular da rede, então a posição de qualquer átomo no cristal é dada por $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$, conforme podemos observar o desenho mostrado na figura 2.11.

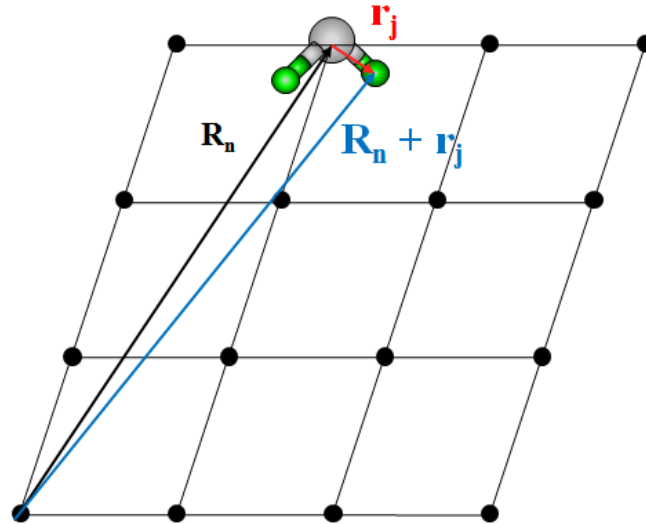


Figura 2.11 – A posição de um átomo qualquer em relação ao ponto de referência da rede é dado por $\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j$, onde \mathbf{R}_n é o vetor de construção dos sítios da rede e \mathbf{r}_j é o vetor posição a um dos sítios.

Com isso, a amplitude de espalhamento do cristal pode ser escrita como sendo

$$F^{\text{cristal}}(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n} , \quad (2.35)$$

onde o primeiro termo é o fato de estrutura da célula unitária e o segundo é a soma sobre os sítios (soma da rede) da rede cristalina. Se observarmos a soma de rede em apenas uma dimensão, temos:

$$I \propto \left| \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n} \right|^2 = \frac{\sin^2\left(N \frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2}\right)} , \quad (2.36)$$

mas, por terem a mesma área e coordenada máximas, é usualmente feita a seguinte aproximação:

$$\frac{\sin^2\left(N \frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1}{2}\right)} \rightarrow N^2 e^{-\frac{N(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{a}_1)^2}{4\pi}} , \quad (2.37)$$

onde N é o tamanho da rede. Podemos observar que a intensidade do espalhamento de raios X em um cristal tem um comportamento típico de uma gaussiana.

Todos os termos da soma sobre os sítios da rede cristalina na equação (2.35) são os fatores de fase localizados no círculo unitário do plano complexo. Nessa condição, a soma será da ordem do número de células unitárias. O vetor da rede possui a seguinte forma

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times \text{inteiro} \quad , \quad (2.38)$$

onde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 são os vetores da base da rede cristalina e n_1, n_2 e n_3 são inteiros. A única solução para a equação (2.38) pode ser obtida introduzindo o conceito de rede recíproca.

Como vimos anteriormente, o conjunto de vetores $\{\mathbf{R}\}$ define a periodicidade de uma rede de Bravais, os quais são obtidos através do vetor \mathbf{R}_n . Isso quer dizer que para cada \mathbf{R} , está associada uma operação de simetria de translação que deixa a rede invariante. Consideremos agora uma onda plana tridimensional $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$. Para um vetor de onda \mathbf{k} genérico, esta função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais, ou seja, não será invariante por uma translação. Contudo, existem um conjunto discreto de vetores \mathbf{G} , pertencentes ao universo dos possíveis \mathbf{k} , em que isso ocorrerá. Esses vetores de onda \mathbf{G} definem a rede recíproca. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda \mathbf{G} tais que as correspondentes ondas planas $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ tem a mesma periodicidade da rede de Bravais. Matematicamente, a onda plana $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ é invariante pelas mesmas operações de simetrias da rede de Bravais, ou seja:

$$T_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad , \quad (2.39)$$

para todos os pontos \mathbf{R} da rede. Assim, temos que:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad , \quad (2.40)$$

ou seja,

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (m \text{ inteiro}) \quad , \quad (2.41)$$

que é a mesma condição que procuramos, conforme obtivemos na equação (2.38).

Os vetores de base que compõem essa nova rede são definidos por

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.42)$$

de forma que qualquer sítio na rede recíproca é dado por

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (2.43)$$

em que (h,k,l) são números inteiros chamados de índices de Miller. O produto dos vetores \mathbf{G} e \mathbf{R}_n é dado por:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi \times \text{inteiro}, \quad (2.44)$$

e com isso, mostramos que a solução da equação (2.38) requer que

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G}. \quad (2.45)$$

Através dessa análise, provamos a condição de Laue, que nos mostra que $F^{\text{crystal}}(\mathbf{Q})$ não é nulo somente se \mathbf{Q} coincidir o vetor da rede recíproca. Portanto, o espalhamento de um cristal é confinado a pontos distintos no espaço recíproco. A intensidade em cada ponto é determinada pelo quadrado do fator de estrutura da célula unitária.

2.5 Modelagem dos picos de interferência

A modelagem de picos de raios X é um procedimento padrão nas análises de espectros de difração. Muitas funções são utilizadas para ajustar as curvas dos picos, com destaque para a *Gaussiana*, a *Voigt* e a *Pseudo-Voigt*. Alguns parâmetros são importantes na modelagem dos picos dos espectros, sendo os três principais: a amplitude do pico, a posição, a largura à meia altura. O primeiro está relacionado à quantidade de radiação espalhada, o segundo às distâncias interplanares e o último, às características de *resolução experimental* e *tamanho da amostra*.

A combinação dos efeitos relacionados à largura constituem uma distribuição do tipo Voigt, a qual é uma convolução de duas funções, a *Gaussiana* e a *Lorentziana*. Contudo, não existem análises analíticas para uma distribuição do tipo Voigt e sua resolução matemática envolve cálculos numéricos. Quando esses efeitos não estão presentes, como num caso de algumas simulações, a distribuição é do tipo Gaussiana, conforme já discutimos anteriormente.

2.5.1 Distribuição Gaussiana

A distribuição Gaussiana possui a seguinte forma:

$$G(x, x_c, \omega_G) = \frac{1}{\omega_G \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2\omega_G^2}}, \quad (2.46)$$

onde x_c é a posição do pico e ω_G é a largura a meia altura da Gaussiana.

2.5.2 Distribuição Lorentziana

Também é chamada de distribuição de Cauchy-Lorentz, é a distribuição de probabilidades de pico singular dada pela função densidade de probabilidade. A Lorentziana possui a seguinte forma:

$$L(x, x_c, \omega_L) = \frac{1}{\pi \omega_L \left[1 + \left(\frac{x - x_c}{\omega_L} \right)^2 \right]}, \quad (2.47)$$

onde x_c é a posição do pico e ω_L é a largura a meia altura da Lorentziana.

2.5.3 Convolução

Convolução é uma operação matemática que toma duas funções, por exemplo f e g , que resulta numa terceira e que mede a área subentendida pela superposição das mesmas em função do deslocamento existente entre elas. Ela é definida como a integral do produto de uma das funções por uma cópia deslocada e invertida da outra; a função resultante depende do valor do deslocamento. Matematicamente, sua definição é

$$h(t) = (f \otimes g) = \int_0^t f(\tau) g(t - \tau) d\tau. \quad (2.48)$$

2.5.4 Voigt

A distribuição voigt é a convolução entre a Gaussiana e a Lorentziana.

$$\begin{aligned}
I(x; x_G; \omega_G; x_L; \omega_L) &= (G \otimes L)(x; x_G; \omega_G; x_L; \omega_L) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau; x_G; \omega_G) L(x - \tau; x_L; \omega_L) d\tau \quad , \quad (2.49)
\end{aligned}$$

onde x_G , ω_G , x_L e ω_L são as posições e larguras da Gaussiana e Lorentziana respectivamente. Substituindo as funções $G(x; x_G; \omega_G)$ por (2.44) e $L(x; x_L; \omega_L)$ por (2.45), temos:

$$\Phi(Q) = A \frac{2\ln(2)}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{\omega_L^2}{\omega_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln(2)} \frac{\omega_L}{\omega_G})^2 + (\sqrt{4\ln(2)} \frac{Q - Q_c}{\omega_G} - t)^2} dt \quad , \quad (2.50)$$

onde A é a área da curva. Na equação (2.20), a posição do pico, antes dada por x_c , foi substituída por Q_c , pois é mais comum em um espectro de raios-X colocar os dados em função do vetor de espalhamento, ou como é comumente dito, no espaço dos Q, que é definido por (2.19). Assim, pode-se analisa-los independente do tipo de experimento realizado, seja ele nêutrons, raios X ou elétrons. A distância interplanar é obtida isolando o termo $\sin \theta = \frac{m\lambda}{2d}$ na equação (2.34) e substituindo na equação (2.19). Fazendo uma análise para o primeiro pico, onde $m = 1$, temos que:

$$d = \frac{2\pi}{Q_c} \quad . \quad (2.51)$$

2.5.5 Pseudo-Voigt

A pseudo-Voigt é uma combinação gerada por adição de duas outras funções, o que gera uma aproximação da função Voigt. Essa combinação tem a seguinte forma:

$$\Phi(x; x_G; \omega_G; x_L; \omega_L) = (1 - \xi)G(x; x_G; \omega_G) + \xi L(x; x_L; \omega_L) \quad , \quad (2.52)$$

onde $G(x; x_G; \omega_G)$ e $\xi L(x; x_L; \omega_L)$ são as funções gaussiana e lorentziana e ξ é o parâmetro de forma que ajusta a contribuição relativa das duas funções. Se o parâmetro de forma for zero, o resultado obtido é o de uma Gaussiana pura e se for 1 será uma Lorentziana pura.

Os padrões de amostras experimentais de difração de raios X são normalmente ajustados com uma função pseudo-Voigt.

2.6 Intensidade de raios X em nanosilicatos lamelares

A intensidade de espalhamento de raios X, $I(Q)$, depende diretamente de três fatores: o fator de estrutura $F(Q)$, do fator de Polarização e de Lorentz $L_P(Q)$ e da função de interferência $\Phi(Q)$. Assim, $I(Q)$ é dado por [11]:

$$I(Q) \propto |F(Q)|^2 L_P(Q) \Phi(Q) . \quad (2.53)$$

Muitas funções têm sido usadas para ajuste matemático em picos de raios X, algumas das mais conhecidas são a *Voigt* e a *Pseudo-Voigt*. Quando observamos um pico experimental de um espectro de raios X, a largura à meia altura (FWHM) possui duas contribuições: a resolução instrumental e o tamanho intrínseco da amostra.

O fator de Polarização e de Lorentz tem a expressão conhecida por

$$L_p(Q) = \frac{P}{\sqrt{1 - \zeta^2 Q^2 (\zeta Q)^{\nu+1}}} , \quad (2.54)$$

onde $\zeta = \lambda/4\pi$ e P é a contribuição da polarização dada pela expressão (2.11), que depende da fonte de raios X. O expoente ν está relacionado ao número de cristais com orientação favorável para intensidade difratada no detector em um determinado ângulo de Bragg. No limite de medida de alta resolução, $\nu = 0$ significa um cristal perfeito e $\nu = 1$ significa um pó perfeito. Para nanosilicatos naturais e para medidas com resoluções finitas, o valor correto de ν é desconhecido, mas está entre esses dois limites [11]. Esse é um parâmetro muito sensível na região de baixos valores de Q e afeta essencialmente o pico (001).

2.7 Fórmula de Scherrer e análise de Williamson-Hall

As larguras dos picos de difração de raios X de amostras de policristalina estão intrinsicamente relacionadas com a microdeformação e com o tamanho dos cristais. Aspectos como esses são geralmente negligenciados. Uma técnica que auxilia na estimativa da

microdeformação, tamanho de cristalito e grau de homogeneidade da amostra é o gráfico Williamson-Hall.

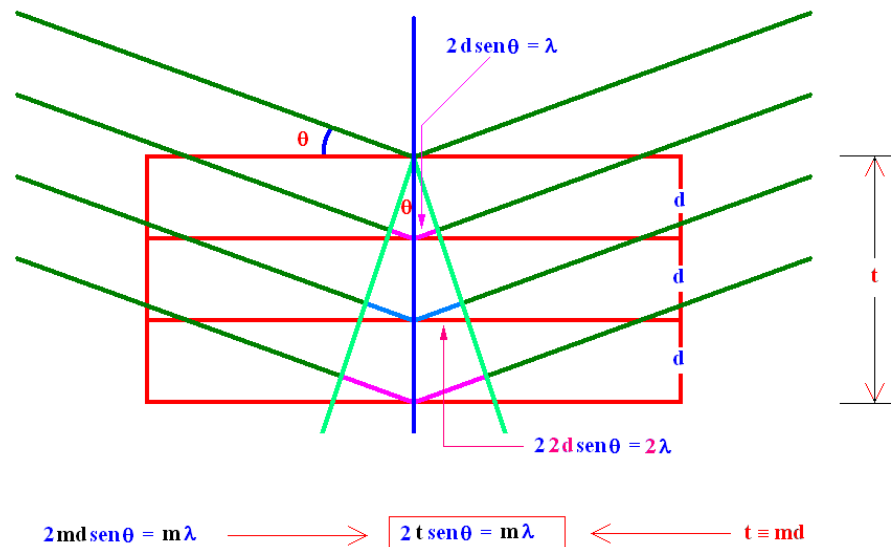


Figura 2.12 – Representação da condição de interferência construtiva da lei de Bragg com a interação da radiação com os planos do cristal.

Considerando a figura 2.12 acima, vemos que a lei de Bragg se baseia na condição de interferência construtiva. A relação entre o comprimento de onda λ da radiação incidente a um ângulo θ com relação às duas primeiras famílias de planos afastadas entre si de uma distância d , é dada por:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad . \quad (2.55)$$

Que é a representação da lei de Bragg da reflexão dos planos separados pela distância d . Para aquelas famílias de planos cuja distância entre si é $2d$ a relação acima se torna:

$$4d \sin \theta = 2\lambda \quad . \quad (2.56)$$

De modo geral:

$$m2d \sin \theta = m\lambda \quad . \quad (2.57)$$

Se definirmos $md \equiv t$, como sendo o tamanho do cristal. Podemos escrever a Lei de Bragg como

$$2t\sin\theta = m\lambda \quad . \quad (2.58)$$

Entretanto se considerarmos um pequeno desvio de $\Delta\theta$ em torno de θ isto não anularia a condição de interferência construtiva para planos vizinhos, pois a diferença de caminho ótico será muito próxima de λ . Matematicamente isto pode ser feito como

$$\Delta(2t\sin\theta = m\lambda) \rightarrow \Delta(t\sin\theta) = \Delta\left(\frac{m\lambda}{2}\right) \quad . \quad (2.59)$$

Observa-se que o lado direito da equação (2.59) é uma constante para o experimento, enquanto o lado esquerdo se refere a variáveis quando consideramos possíveis microdeformações. Portanto, temos que:

$$\Delta t\sin\theta + t\cos\theta\Delta\theta = 0 \quad . \quad (2.60)$$

A menor distância possível Δt entre os planos cristalinos é $\Delta t = d$. Substituindo na expressão acima resulta em

$$d\sin\theta + t\cos\theta\Delta\theta = 0 \rightarrow \frac{\lambda}{2} + t\cos\theta\Delta\theta = 0 \quad . \quad (2.61)$$

Em módulo, este desvio $\Delta\theta$ em torno de θ será

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{2t\cos\theta} \quad . \quad (2.62)$$

Como ' t ' é o tamanho do cristal, isto significa que se o cristal for grande o suficiente, pode-se considerá-lo infinito, de maneira que este desvio seria nulo. Também é possível identificar o tamanho do cristal através do conhecimento de $\Delta\theta$, que é chamado de largura de linha do pico, ou seja,

$$t = \frac{\lambda}{2\Delta\theta\cos\theta} \quad . \quad (2.63)$$

Esta derivação é conhecida como fórmula de Scherrer. Entretanto, esta derivação da fórmula de Scherrer é muito simples e no caso mais geral, devemos introduzir um fator de correção, k , que depende: dos índices (hkl) dos planos refletos, da definição de largura de feixe e acima de tudo da forma e dimensão das partículas. O valor de k varia de 0,7 até 1,7. Para o caso dos ferrofluidos, por exemplo, o valor adotado para $k = 0,9$. Daí a fórmula de Scherrer é normalmente escrita como

$$t = \frac{k\lambda}{2\Delta\theta\cos\theta} . \quad (2.64)$$

Conjuntamente a análise de Scherer, há o estudo sobre do “*strain*”, sendo comumente usada a letra épsilon (ε) para referência. Fisicamente, ele está associado às microdeformações da amostra, ou seja, é usado para definir o quanto um objeto se deforma. O *strain* é definido como a deformação deste objeto dividido pelo seu tamanho ideal, $\Delta d/d$. Podemos aplicar este conceito para o caso de cristais. Partindo da lei de Bragg ($m\lambda = 2d\sin\theta$), podemos escrevê-la como:

$$d = \frac{m\lambda}{2}\sin\theta = \xi\sin\theta , \quad (2.65)$$

$$\Delta d = \xi\cos\theta\Delta\theta = \frac{d}{\sin\theta}\cos\theta\Delta\theta , \quad (2.66)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} . \quad (2.67)$$

Ou seja, haverá uma largura de linha $\Delta\theta$ devido ao *strain*. Este *strain* é chamado de não-uniforme, pois é devido ao *deslocamento sistemático* dos átomos de suas posições ideais. Ele surge principalmente pelos seguintes motivos:

- a) Defeitos pontuais (vacâncias, desordem dos sítios, etc.)
- b) Deformação plástica (filmes finos, metais trabalhado a frio, etc.)
- c) Cristalinidade pobre.

Escrevendo $\varepsilon \equiv \Delta d/d$, teremos que a largura de linha, $\Delta\theta_{str}$, devido a este *strain*, será:

$$\Delta\theta_{str} = \varepsilon \tan\theta . \quad (2.68)$$

Entretanto existe outro tipo de *strain* denominado uniforme. Ele é o resultado da expansão/contração da célula unitária de maneira isotrópica. Ele simplesmente leva a uma mudança nos parâmetros da célula unitária e o resultado é um simples deslocar do pico, sem alargamento da linha.

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

$$\Delta\theta_{Obs} - \Delta\theta_{Instr} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + \varepsilon\theta \quad . \quad (2.69)$$

$$(\Delta\theta_{Obs} - \Delta\theta_{Instr})\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \varepsilon\sin\theta \quad . \quad (2.70)$$

Ou seja, numa construção cartesiana, no eixo vertical, atribui-se a largura de linha observada, descontada a contribuição instrumental, vezes $\cos\theta$ e, no eixo horizontal, o $\sin\theta$. O resultado é gráfico linear cuja inclinação está relacionada com o *strain* e o ponto onde a reta corta o eixo vertical nos fornece o tamanho da amostra D.

Em termos de Q podemos escrever:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad . \quad (2.71)$$

$$\Delta Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cos\theta \Delta\theta \quad . \quad (2.72)$$

A expressão de Williamson-Hall ficaria, portanto:

$$\Delta Q_l = \frac{4\pi\lambda}{D} + \varepsilon Q \quad , \quad (2.73)$$

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

Capítulo 3 – Métodos de Simulação

3.1 Introdução

A ciência requer tanto a observação quanto a compreensão. Sem observação não há fatos para serem compreendidos; sem compreensão a ciência é apenas uma mera documentação de eventos. A teoria é a base de uma compreensão, sendo sua linguagem a matemática, cuja capacidade está relacionada em proporcionar a previsibilidade de um evento. A teoria é construída sobre uma base de hipóteses; quanto menos as hipóteses são necessárias para explicar observações já existentes e prever novos fenômenos, mais "elegante" é a teoria (o Princípio da Navalha de Occam).

Trata-se de investigar de que maneira a simulação computacional relaciona-se à teoria física. O ensino universitário está repleto de manipulações teóricas elegantes, aproximações necessárias, hipóteses e teorias próprias, mas também é um repositório de problemas altamente idealizados que são passíveis de soluções analíticas, o que gera limitações no universo teórico. Apesar do uso e necessidade de ferramentas matemáticas na ciência, o fato é que geralmente há um abismo entre a formulação de uma teoria e a capacidade de extrair informações quantitativas na interpretação de experimento.

No mundo real, as soluções exatas são a notável exceção. Portanto, a teoria depende fortemente de aproximações, tanto analíticas quanto numéricas, porém isso coloca em xeque a confiabilidade e o alcance das teorias, sendo certas vezes até difícil de estabelecer os seus limites. Assim, faz-se necessário que uma ferramenta repouse sobre fundamentos teóricos básicos, evitando-se parte das aproximações associadas com a teoria, substituindo-as por um esforço de cálculos mais elaborado. É neste ponto que se situa o papel da simulação, na medida em que ela se difere da teoria quando observamos o esforço (custo). Formular uma teoria requer poucos recursos além do humano, porém a simulação precisa de *hardware* e, apesar da crescente queda de preços, um sistema de computador para resolver problemas de vanguarda de qualquer campo ainda possui elevado custo financeiro.

A simulação também conclama a experiência. A prática experimental baseia-se em uma longa tradição (ocasionalmente manchada); já a simulação computacional, devido à sua novidade, ainda é um pouco mais casual, mas as metodologias estão gradualmente evoluindo. Os resultados obtidos por processos de simulação devem ser tratados pelos mesmos métodos estatísticos utilizados na análise de experiências. Além de estimar a confiabilidade dos

resultados (no pressuposto de que as medições foram feitas corretamente), há também a questão da amostragem adequada. Isto é particularmente importante na observação de eventos 'raros': estudos quantitativos de tais eventos exigem que toda a ocorrência seja reproduzida quantas vezes for necessária para assegurar uma amostragem adequada – se os recursos do computador não pode acomodar este requisito é presunçoso esperar resultados confiáveis [12].

O que distingue a simulação computacional, em geral, de outras formas de uso do computador, se tal distinção pode ser feita, é a forma como esse instrumento é usado: em vez de se limitar à realização de um cálculo, o computador torna-se o laboratório virtual em que um sistema é estudado – um experimento numérico. A analogia pode ser levada ainda mais longe; os resultados provenientes de uma simulação podem ser totalmente inesperados, na medida em que eles não podem ser de todo evidentes a partir da formulação original do modelo. Uma grande variedade de técnicas de modelagem foram desenvolvidas ao longo dos anos, e os elementos relevantes para o trabalho em nível molecular incluem, além de Dinâmica Molecular (DM), clássico método de Monte Carlo, técnicas quânticas envolvendo métodos de Monte Carlo, integrais de caminho e DM combinada com a teoria da função-densidade do elétron, bem como abordagens discretas, tais como autómatos celulares e o método de rede de Boltzmann.

No entanto, o alvo da ciência é a compreensão. No contexto de simulações, a compreensão é alcançada uma vez que um modelo plausível é capaz de reproduzir e prever observações experimentais. Estudos posteriores podem levar a melhorias no modelo, ou a sua substituição, para explicar novos experimentos.

Atualmente, as simulações computacionais têm se transformado em uma poderosa ferramenta que permite modelar, prever e compreender sistemas físicos de interesse. A capacidade de obter resultados concretos está estritamente relacionada à complexidade do modelo físico e ao grau de precisão que se deseja obter. As simulações de fenômenos físicos, utilizando técnicas avançadas de programação e computação, permitem abarcar problemas cada vez mais complexos e verificar a validade das aproximações realizadas através dos resultados teóricos e numéricos. Além do mais, se pode estender ou delimitar o domínio de uma teoria a partir da extração dos resultados das simulações e analisá-los sob as verificações experimentais, tendo à disposição uma ferramenta alternativa às que são conhecidas. Em resumo, como se mostra a figura 3.1, pode-se utilizar uma simulação computacional para verificar a validade do modelo, comparando os resultados numéricos com os experimentais.

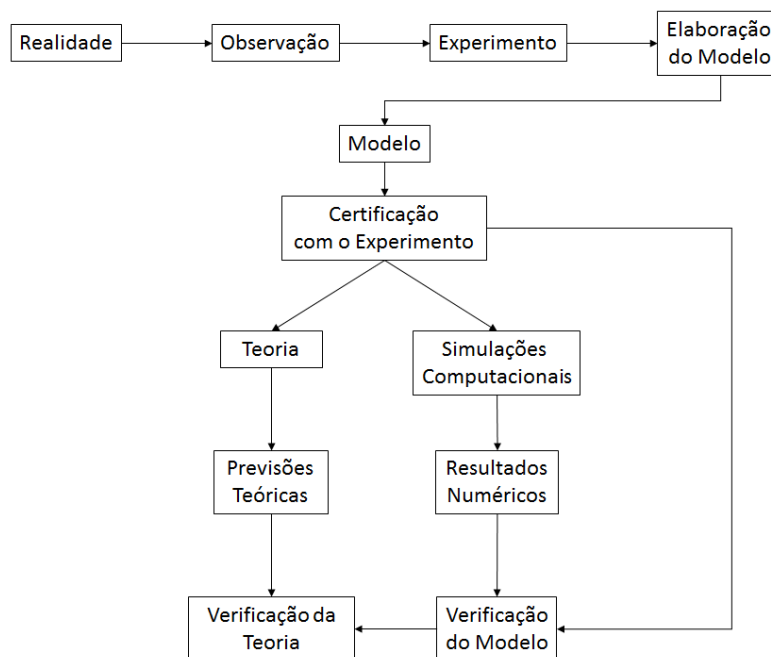


Figura 3.1 – Conexão entre a teoria, experimento e simulações computacionais.

3.2 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é um método de simulação focado principalmente no estudo do comportamento de um sistema de partículas quando submetido a evoluções temporais. Através da descrição das interações entre as partículas e métodos de integrações das equações de movimento, proporciona-se liberdade ao sistema para evoluir numericamente ao equilíbrio, sendo possível extrair as propriedades que o caracterizam. Na seção 3.6.1.2, discutiremos um pouco mais sobre os métodos de integração.

Embora esse ramo científico seja relativamente moderno, os recursos utilizados não são tão novos quando observados os seus fundamentos. A base teórica para a DM engloba vários resultados relevantes produzidos por grandes nomes da mecânica analítica – Euler, Hamilton, Lagrange, Newton [12].

Considera-se que o nascimento da DM surgiu antes mesmo dos computadores digitais. Em meados de 1959, foi desenvolvido um algoritmo padrão para simular o comportamento mecânico de sistemas moleculares [13]. Atualmente, esta técnica de simulação é amplamente utilizada no modelamento numérico de sistemas que vão desde sólidos, líquidos, gases, biomoléculas e fármacos até grandes sistemas como o movimento de estrelas e galáxias no Universo.

Na DM, as partículas integrantes de um determinado sistema interagem umas com as outras mediante potenciais de interações. Esses potenciais são responsáveis pelas forças de

interação que atuarão sobre as partículas, causando mudanças no seu movimento e na sua posição do sistema. Neste processo, é possível desenvolver estudos de sistemas complexos, bem como auferir as informações de posições e velocidades dos átomos em todos os instantes mediante os métodos de integrações numéricas às equações de movimento. A DM também possui a capacidade de atuar como ponte entre a teoria pura e a experimentação, facilitando a análise estrutural e dinâmica dos materiais [14].

Para que uma simulação esteja cada vez mais próxima dos resultados reais, ou seja, tenha exatidão, é necessário que o potencial de interação tenha a capacidade de reproduzir o comportamento do sistema sob as condições a que ele está submetido. Por isso, na medida em que as forças de interações entre as partículas durante a simulação forem similares às forças no sistema real, os resultados de uma simulação se tornam mais confiáveis. O potencial adotado em uma simulação pode ser simples, como nos casos do potencial gravitacional em interações de partículas cósmicas ou eletrostático em interações de cargas pontuais, ou possuir mais de um termo, tal qual na descrição de interações entre átomos e moléculas. Desta forma, percebemos que uma das vantagens dos recursos da simulação computacional está na extração de várias informações do sistema como um todo, permitindo, assim, o cálculo de diversas propriedades, que analiticamente seriam inviáveis [15]. Uma discussão mais completa sobre os potenciais de interações será tratada mais adiante na seção 3.3.

Em DM, o movimento das partículas é regido de acordo com as leis da mecânica clássica, em particular pela segunda lei de Newton, onde a força sobre uma partícula F_i é dada pela sua massa m_i multiplicada pela aceleração à qual ela está submetida $\ddot{\mathbf{r}}_i$, que matematicamente possui a seguinte forma:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i . \quad (3.1)$$

Contudo, a modelagem computacional não se limita à resolução de cálculos matemáticos complexos, pois é uma ferramenta que proporciona a criação de laboratórios virtuais que viabilizam os estudos de forma muito próxima ao real. Com isso, o computador passa a ser uma ferramenta de testes e pesquisas de comportamentos e interações, em uma escala que não pode ser observada ou ainda em situações físicas impossíveis de serem alcançadas em laboratórios convencionais (como, por exemplo, altas pressões ou temperaturas, variações abruptas de volumes, número de partículas envolvidas, etc.). Ao fim de uma DM, a partir de dados basilares, como o conjunto de coordenadas e velocidades das partículas, pode-se realizar várias análises. A partir de uma simples informação de movimento entre átomos, é

possível a obtenção de grandezas como temperatura e pressão do sistema; momento, aceleração e velocidade das partículas; forças de torções planares; estiramento de ligações, rotações de moleculares, reações de modificações angulares, entre outras conformações moleculares; formação e destruição de ligações; informações termodinâmicas e estatísticas do sistema; propriedades eletromagnéticas, enfim, uma quantidade significativa de propriedades físicas, as quais geram influência num sistema macroscópico. Dessa forma, a observação e a compreensão de um problema podem ser realizadas de forma mais fiel à realidade e com maior eficácia à sua aplicabilidade [16].

3.3 Campo de Força (*Force Field*)

Como já falamos, se considerarmos um conjunto de partículas como sistema de estudo e observarmos uma partícula especificamente, esta estará sujeita a inúmeras influências provenientes das demais partículas, cujas naturezas serão tratadas mais adiante. Estas interações determinam diversas características de um sistema, como por exemplo o estado físico, a geometria, entre outras. Ao conjunto de fatores que determinam a geometria e uma estrutura de um sistema, convencionou-se chamar de “campo de força” (no inglês, *forcefield*), visto que as interações entre partículas são dadas por forças. De modo geral, considera-se a existência de uma energia potencial $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ dependente apenas das distâncias entre as partículas; desse modo, a força que atua sobre uma i -ésima partícula é dada pelo gradiente desse potencial, que matemática é escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) . \quad (3.2)$$

Considerando-se que a energia de um sistema pode variar segundo a sua conformação, foram desenvolvidos estudos físicos em simulações computacionais que utilizam métodos clássicos para descrever a energia de um sistema em função da sua geometria. Este ramo de estudos é denominado de Mecânica Molecular (MM). Os cálculos ajudam a prever as possíveis geometrias de equilíbrio, estados de transições e energias relativas, como por exemplo, a comparação da energia entre diferentes estados de uma mesma molécula. A MM pode ser usada também para descrever a energia potencial de um sistema e para realização de cálculos computacionais de dinâmica molecular em sistemas mais complexos.

Na MM, dado um sistema de partículas, cada uma delas está submetida a influências provenientes das interações entre as demais partículas do sistema. A energia potencial total do

sistema é representada pela soma das possíveis contribuições existentes entre as partículas. Quando trabalhamos com um sistema microscópico, as partículas de nosso sistema são os átomos de um determinado material que interagem entre si. Tais interações podem ser de dois tipos: influências de ligações químicas (covalentes) e/ou interações de átomos não-ligados (não-covalentes).

Matematicamente, pode-se expressar a energia potencial desse sistema considerando-a como sendo a soma desses dois tipos de contribuições, sendo escrita da seguinte forma:

$$U = U_{\text{covalente}} + U_{\text{não-covalente}} \quad . \quad (3.3)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (3.3) refere-se à energia dos átomos ligados, representando como um átomo interage com os seus vizinhos aos quais ele possui compartilhamento de elétrons. Devem ser levados em consideração os possíveis modos de conformação da ligação química, portanto esse termo engloba fatores como a distância atômica, o ângulo entre duas ligações e torções moleculares. Sendo assim, ele pode ser escrito como sendo:

$$U_{\text{covalente}} = U_{\text{ligação}} + U_{\text{ângulo}} + U_{\text{torsão}} + U_{\text{inversão}} \quad . \quad (3.4)$$

O segundo termo do lado direito da equação (3.3) está relacionado às interações entre átomos que não compartilham uma ligação covalente. Diferentemente daquele, este representa as interações de uma partícula com todas as demais que compõem o sistema. Ele engloba fatores como interações eletrônicas (Força Coulombiana) e interações de dipolos (Força de van der Waals). Sendo assim, ele pode ser escrito como sendo:

$$U_{\text{não-covalente}} = U_{\text{van der Waals}} + U_{\text{eletrostático}} \quad . \quad (3.5)$$

A construção de um campo de força que seja eficaz e gere resultados confiáveis é baseada em métodos semi-empíricos, em que se utilizam várias aproximações e aplicam-se vários parâmetros obtidos experimentalmente. Sendo assim, para que haja uma maior confiabilidade da simulação e obtenção de melhores resultados, constantemente ocorrem adequações de parâmetros dos campos de força. Aparentemente, esta parece ser a melhor solução para aproximar a simulação da realidade, porém a mudança nos parâmetros pode se

mostrar não ser a melhor opção quando nos deparamos com outra situação de estudo. Por esta razão, existem vários campos de força, cada um com a sua especialidade.

3.3.1 Potencial harmônico linear (interações de dois corpos)

O potencial harmônico linear é utilizado para representar interações do tipo ligação química covalente, sendo o seu tratamento físico e matemático semelhante ao potencial da lei de Hooke, onde a ligação recebe o tratamento de uma mola. Portanto, o termo $U_{\text{ligação}}$ descreve a energia associada entre duas partículas em função da variação de uma distância natural de separação dos átomos ligados covalentemente, conforme mostra a figura 3.2.

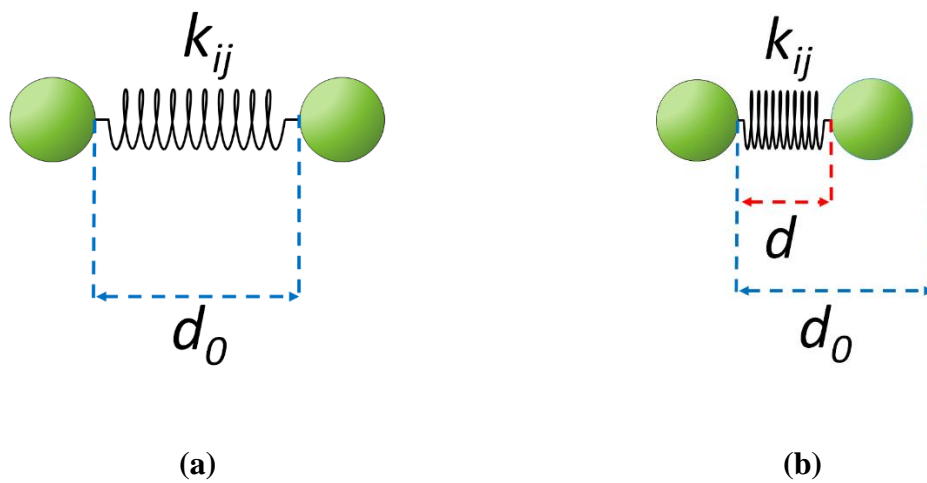


Figura 3.2 – Visualização de partículas ligadas sob potencial similar ao da lei de Hooke, em que d_0 , d , e k_{ij} como sendo, respectivamente, a distância de equilíbrio, o comprimento da ligação entre dois átomos i e j , a constante elástica da força. (a) Mola na posição natural. (b) Mola comprimida.

Se associarmos esse potencial a um sistema de dois corpos unidos por uma mola e, podemos expressar matematicamente a energia potencial como sendo:

$$U_{\text{ligação}} = \frac{1}{2} k_{ij} (d - d_0)^2 , \quad (3.6)$$

onde consideramos d_0 , d , e k_{ij} como sendo, respectivamente, a distância de equilíbrio, o comprimento da ligação entre dois átomos i e j , a constante elástica da força.

3.3.2 Potencial harmônico angular (interações de três corpos)

Considerando um sistema de três partículas i , j e k , sequencialmente ligadas, existe uma angulação determinada pelas duas ligações entre i - j e j - k , conforme podemos observar na figura 3.3 (a). Este potencial é utilizado para representar a energia armazenada em função de desvios angulares em torno do ângulo de equilíbrio θ_0 . Por isso, pode ser utilizado para representar o potencial $U_{\text{ângulo}}$ presente na equação (3.4) em que três átomos i - j - k são ligados covalente e consecutivamente.

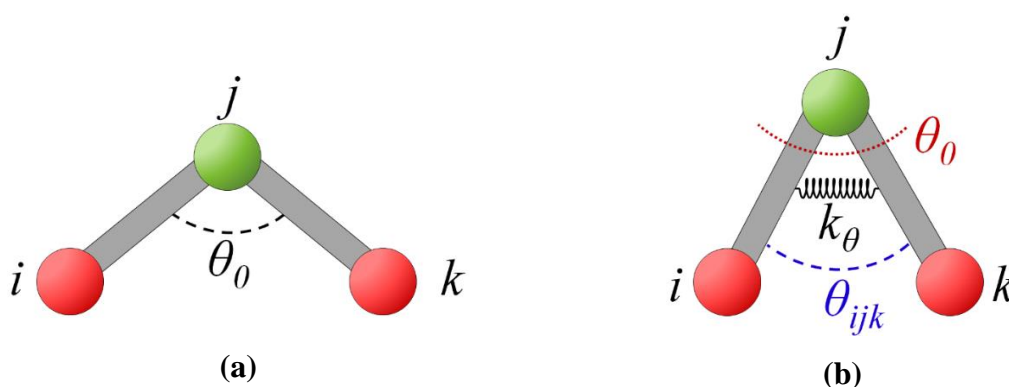


Figura 3.3 – (a) Representação visual das ligações sequenciais de três partículas i , j e k , onde as ligações químicas formam um ângulo θ_0 (ângulo de equilíbrio) que nos mostra a conformação molecular. (b) Representação do campo de força, sob a representação de uma mola com constante elástica da força k_θ , agindo na estrutura molecular realizando novas conformações na molécula com alterações do ângulo entre as ligações θ_{ijk} .

Analicamente, pode-se imaginar a existência de uma mola que une as ligações de i - j com a j - k , conforme mostra a figura 3.3 (b), de maneira que, em decorrência das vibrações normais, o ângulo θ_{ijk} entre as ligações oscilará em torno de um ponto de equilíbrio θ_0 . A expressão matemática para esse potencial é dada por:

$$U_{\text{ângulo}} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (3.7)$$

onde θ_{ijk} é o ângulo definido pelas ligações covalentes entre i - j - k , θ_0 é o ângulo de equilíbrio e k_θ é a constante elástica da força.

3.3.3 Potencial de torção (interações de quatro corpos)

Dois tipos de torções são mais comumente distinguidas: a de torção diédrica e a de torções impróprias ou inversões fora-de-plano (*out-of-plane inversion*). Ambas as torções são

relacionadas a um quarteto de átomos, ligados de formas diferentes. A torção diédrica depende de quatro átomos ligados consecutivamente, ao passo que a torção imprópria depende de três átomos perimetrados a um quarto átomo central. A distinção entre as duas geometrias pode ser observada na figura (3.4). A principal diferença entre os dois potenciais de torção é a definição do ângulo de torção e a forma funcional da função potencial. Felizmente, a diferença na definição do ângulo de torção pode ser eliminada através da numeração dos átomos de uma forma mais adequada.

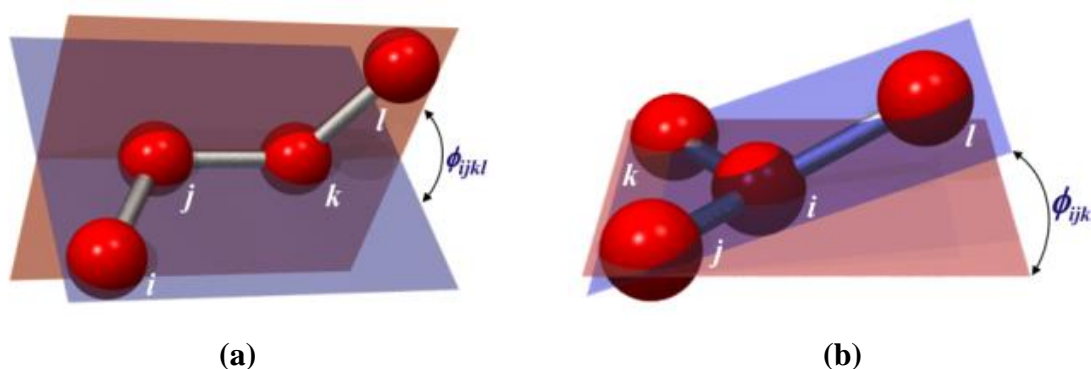


Figura 3.4 – Compação de geometrias entre quatro átomos i, j, k e l sendo ligados sequencialmente formando o ângulo diedral ϕ_{ijkl} (a) e sendo ligados com três átomos perimetrados a um átomo central com a visualização do ângulo de inversão ϕ_{ijkl} (b).

Considerando a figura 3.3 (a), podemos observar a definição do ângulo de torção. O ângulo de torção ϕ_{ijkl} é o ângulo ente o plano i-j-k formado pelos átomos i, j e k e o plano j-k-l formado pelos átomos j, k e l. O ângulo ϕ_{ijkl} pode ser calculado por vetores normais aos planos i-j-k e j-k-l. Matematicamente, o potencial para essa estruturação é dada por:

$$U_{torção} = k_{\phi} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} + \delta)] , \quad (3.8)$$

onde k_{ϕ} é a constante da força de torção, n é um fato multiplicativo inteiro, ϕ_{ijkl} é o ângulo de torção e δ é a fase.

No caso de torções impróprias, o ângulo de inversão ϕ_{ijkl} é definido conforme mostra a figura 3.4 (b). Ele depende dos planos formados pelas partículas i, j e k e pelas partículas j, k e l. O ângulo ϕ_{ijkl} pode ser calculado por vetores normais aos planos i-j-k e j-k-l. O potencial de torção indevido é usado principalmente para manter a planaridade de uma estrutura molecular. Por isso, essa função de potencial só terá um mínimo e, portanto, um potencial

harmónico satisfaz a solução desse potencial. Portanto, a forma funcional de torção imprópria é dada por:

$$U_{inversão} = k_{ijkl}(\phi_{ijkl} - \phi_0)^2, \quad (3.8)$$

onde k_{ijkl} é a constante elástica da força, ϕ_{ijkl} é o ângulo de inversão e ϕ_0 é o ângulo de equilíbrio.

3.3.4 Potencial de van der Waals (interações de dois corpos)

As interações de van der Waals são decorrentes de interações entre átomos não-ligados covalentemente. Estas forças de atração e repulsão que atuam entre moléculas, átomos ou íons. São forças são muito mais fracas do que as que aparecem nas ligações de valência e possuem natureza elétrica. Átomos ou moléculas sem carga eletrostática líquida ainda tendem a atrair um(a) ao outro(a) em distâncias curtas, desde que eles(as) não cheguem muito perto, caso contrário, pode ocorrer sobreposição de nuvens eletrônicas onde ocorrerá uma repulsão surpreendente. A atração de van der Waals ocorre em curto alcance e rapidamente decai assim que como os átomos interagentes se afastam por alguns angstroms. A repulsão ocorre quando a distância entre os átomos interagentes torna-se ligeiramente menor que a soma dos seus raios de contato.

A natureza elétrica da força de van der Waals se baseia nas interações entre dipolos, permanentes ou induzidos. As possíveis interações são:

- Dipolo – dipolo: interações que ocorrem entre duas moléculas polares, ou seja, dois dipolos permanentes (Força de Keesom);
- Dipolo permanente – dipolo induzido: interações que ocorrem entre uma molécula polar e uma apolar. Pela presença da molécula polar, será induzido um dipólo elétrico na molécula apolar (Força de Debye);
- Dipolo induzido – Dipolo induzido: interações que ocorrem entre moléculas apolares, que, pelo simples movimento dos elétrons, forma-se um dipolo na molécula, mesmo que seja momentâneo, por isso também é conhecido como dipolo instantâneo (Força de London)[17].

Podemos observar na figura 3.5 uma representação da força de Debye, onde uma molécula de uma substância, eletricamente nula, que contém um dipolo permanente (devido à

polaridade de uma ou mais de suas ligações covalente), interage com outras moléculas induzindo dipolos elétricos.

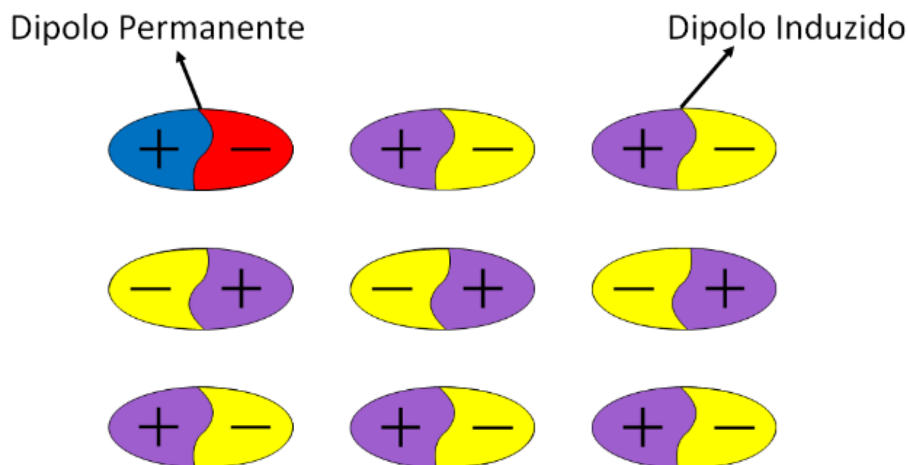


Figura 3.5 – Interação de uma molécula polar (dipolo permanente) com moléculas apolares (dipolo induzido) induzindo um dipolo elétricos nessas.

Uma expressão matemática para o potencial de van der Waals foi proposto por John Lennard-Jones [18], por esta razão, esse potencial comumente é chamado de potencial de Lennard-Jones. Considerando, então, duas partículas i e j , podemos descrever o potencial entre elas como sendo:

$$U_{van\ der\ Waals} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.9)$$

onde ϵ é a profundidade do potencial, σ é a distância (finita) na qual o potencial interpartícula é zero, r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . O primeiro termo é o responsável pela repulsão da sobreposição de orbitais eletrônicos enquanto que o segundo, o termo atrativo, representa as interações devidas à presença e/ou formação de dipolos induzidos instantâneos. Comumente, a equação (3.9) é reescrita da seguinte forma:

$$U_{van\ der\ Waals} = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right), \quad (3.10)$$

em que A_{ij} e B_{ij} são parâmetros que valem $4\epsilon\sigma^{12}$ e $4\epsilon\sigma^6$ respectivamente. Esses parâmetros podem ser ajustados para reproduzir dados experimentais ou podem ser deduzidos a partir de resultados muito precisos de cálculos de química quântica. A figura 3.7 representa um esboço

de uma função representativa da equação (3.9) dando uma noção do comportamento da energia em interações intermoleculares pelo potencial de Lennard-Jones.

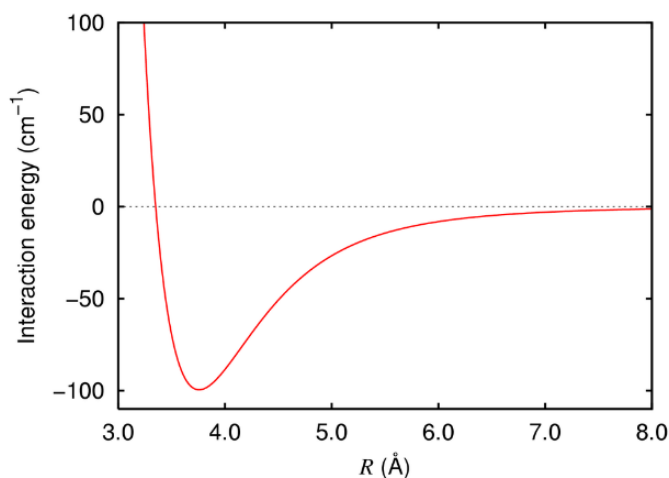


Figura 3.6 – Esboço do gráfico de uma função do tipo $U_{van\ der\ Waals} = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$ mostrando o comportamento do potencial de Lennard-Jones.

3.4.5 Potencial de Coulomb (interações de dois corpos)

Dois corpos eletricamente carregados interagem entre si atrativa ou repulsivamente. Essa interação obedece aos princípios da lei de Coulomb e é decorrente do acúmulo ou falta de elétrons em um átomo e, por isso, vemos que a sua natureza é subatômica.

Átomos eletronegativos atraem elétrons mais de átomos menos eletronegativos, dando origem a uma distribuição desigual da carga em uma molécula. Esta distribuição pode ser expressa de diversas maneiras, mas uma das formas mais comuns é a representação da distribuição de carga como cargas pontuais localizadas ao longo da molécula, principalmente coincidindo com os núcleos dos átomos. Para íons sua carga também é considerada uma carga pontual.

Portanto, a interação electrostática entre dois átomos i e j , de uma mesma molécula ou de moléculas diferentes, é expresso usando lei Coulomb:

$$U_{eletr\ statico} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (3.11)$$

onde q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre os átomos e ϵ_0 é a constante dielétrica do meio do vácuo.

3.5 Campos de força para argilas

Existem muitos campos de força para diversas simulações computacionais aplicáveis em argilas. A depender da estrutura do sistema a ser modelado, deve-se escolher o campo de força com melhor ajuste e precisão na descrição do sistema desejado. Como os primeiros estudos investigaram a interação das argilas com água, é natural que os primeiros passos nas simulações computacionais também surgissem dessa observação. No fim da década de 80 e início da de 90, foi desenvolvido um campo de força para esses fins específicos [19][20][21].

Na medida em que os estudos de argilas se ampliaram para outras áreas, surgiram novos sistemas de estudos com o uso de ferramentas computacionais e fez-se necessário, também, o desenvolvimento de novos campos de força. Por isso, podemos citar outros exemplos, como o MS-Q utilizado para interações com moléculas orgânicas [22], o CHARMM (*Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*) para simulações com proteínas, ácidos nucleicos e lipídios [23][24], o AMBER (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) para simulações com proteínas, ácidos nucleicos e moléculas orgânicas [25] e o CLAYFF (*Clay forcefield*) para sistemas de minerais multicompostos e hidratados e interface de meios aquosos [26].

3.5.1 O campo de força CLAYFF

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos o campo de força CLAYFF porque tem sido utilizado com sucesso para modelagens da MMT [27][28]. O seu desenvolvimento teve o objetivo de observar, em particular, o comportamento de inchamento por água das argilas, caracterizando-se por melhor avaliar o estado da energia e hidratação de minerais de argila. Suas vantagens incluem o uso de cargas parciais atômicas ao invés de cargas formais inteiras, de modo a não produzir potenciais eletrostáticos muito intensos e considerar as ligações químicas e cadeias de ligações por potenciais discutidos nas seções anteriores. Esse tipo de tratamento possibilita que haja maior liberdade ao sistema se compararmos com outros potenciais [19][20][21].

CLAYFF também diferencia um elemento em diferentes situações em que ele possa estar inserido no problema, como por exemplo, um átomo de alumínio na camada tetraédrica possui diferentes propriedades de quando está na octaédrica. Essas razões tornam o CLAYFF um campo de força com a capacidade de gerar resultados mais próximos aos dados experimentais.

3.6 Materials Studio

Materials Studio [MS] é um software de ambiente para simulação e modelagem de materiais desenvolvido pela *Accelrys Software Incorporation*. Essa ferramenta computacional permite o estudo de ciências dos materiais e química no desenvolvimento de novos materiais, prevendo as suas interações de estruturas atômicas ou moleculares analisando o seu comportamento e suas propriedades. MS é uma ferramenta que permite a realização de cálculos clássicos, quânticos e estatísticos, a depender das propriedades e do sistema que se deseja estudar [29].

O software MS possui uma divisão modular para a realização dos cálculos e extração das propriedades dos sistemas a serem analisados. Alguns módulos são específicos de cálculos clássicos, enquanto outros são próprios para a Dinâmica Quântica [QD]. Cada módulo também possui a sua especificidade, por exemplo o Conformers é próprio para análise de energia em função da conformação de estruturas moleculares, o Reflex é específico para estudos cristalográficos em DRX enquanto que o Forcite é o módulo voltado para DM e otimização de geometria.

3.6.1 Forcite

Forcite é um módulo do MS para cálculos de mecânica molecular clássica em minimização da energia para obtenções de otimização de geometria (Geometry Optimization) [GO] e DM em sistemas periódicos ou moleculares. Possui uma larga gama de possíveis campos de força e métodos de distribuição de cargas elétricas. Quando se utiliza estruturas cristalinas, tanto a GO com o Forcite mantém a simetria cristalina e a estrutura é otimizada no que diz respeito a todos os graus de liberdade ou aplicando vínculos de corpos rígidos.

3.6.1.1 Otimização de geometria

A Otimização de Geometria (GO) consiste em buscar a estrutura mais estável de uma molécula ou cristal. Ela é obtida por meio da minimização da energia interna da estrutura. Nos estudos de mecânica molecular clássica, a energia interna equivale à soma dos termos de energia potencial descritos anteriormente. Uma vez que a força está relacionada ao gradiente

da energia potencial, a estrutura mais estável será aquela que tiver as forças nulas em cada átomo.

Existem várias formas para encontrar o mínimo de energia, cujo detalhamento não é o objetivo deste trabalho. Todas elas consistem em avaliar as forças atuantes nos átomos e determinar os possíveis deslocamentos necessários que levem a minimizá-las, ocasionando a minimização da energia e repetir várias vezes a realização do mesmo procedimento com as novas coordenadas do sistema. Os algoritmos diferem na forma de se obtenção do deslocamento. Os mais utilizados são:

- **Steepest Descent:** a linha de direção de evolução do sistema é definida pela direção a energia diminui com mais intensidade, escolhendo o local íngreme da função da energia. É extremamente útil para critérios grossos de convergência, em razão do não conhecimento do comportamento posterior da função;
- **Newton-Raphson:** usa informações da segunda derivada para prever onde a função passará por um mínimo através de uma direção e evita realizar buscas lineares e converge quadraticamente. Porém, é computacionalmente custoso, sendo então apropriado para estruturas já se encontra próximo ao mínimo
- **Gradiente conjugado:** usa informações das derivadas em passos anteriores para evitar que os próximos passos levem a um estado que posteriormente não minimize a energia, utiliza um algoritmo que redefine continuamente a direção de um mínimo para evitar que um progresso da função seja desfeito.
- **Smart:** algoritmo que é uma aglomeração dos métodos Steepest Descent, Newton-Raphson e quasi-Newton.

Esses métodos são explorados com mais detalhes no livro de Frenkel e Smit [30]. Devido às diferenças de cada método numérico, considera-se otimizada uma estrutura quando a variação de energia e as forças nos átomos são menores que seus valores de referência, denominados *critérios de convergência* [31].

3.6.1.2 Dinâmica

Como já discutimos antes, o processo de dinâmica molecular é destinado ao estudo de um sistema quando submetido a evoluções temporais. Alguns métodos utilizados para a integração das equações de movimento, em simulações de Dinâmica Molecular, têm alcançado uso

generalizado. Contudo, um método mais usual para a integração das equações de movimento é o algoritmo do pula-cela (*Leapfrog*), que é mais conhecido pelo seu nome em inglês *Leapfrog* [32]. Esse método é uma derivação do método de Verlet [33].

Neste procedimento, as posições e velocidades são calculados em momentos separados em função de evoluções temporais infinitesimais Δt . A quantidade infinitesimal do tempo é dividida em duas, onde na primeira metade realiza-se a evolução temporal de uma das duas quantidades, ou a posição ou a velocidade, enquanto que na segunda metade evoluirá a outra quantidade.

As quantidades definidas como posição e velocidade evoluem conforme mostra a figura 3.8. As equações de movimento que descrevem a velocidade e posição das partículas durante um intervalo de tempo são:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t - \Delta t) + \Delta t a(t) , \quad (3.12)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) , \quad (3.13)$$

onde os termos $v(t)$, $r(t)$ e $a(t)$ representam a velocidade, a posição e a aceleração da partícula no instante t , sendo que este último é calculado pela segunda lei de Newton. Conforme podemos observar, a equação da velocidade independe da equação da posição, portanto, a cada ciclo do programa, a velocidade e a posição são incrementados em Δt , porém os seus passos são defasados em $\Delta t/2$.

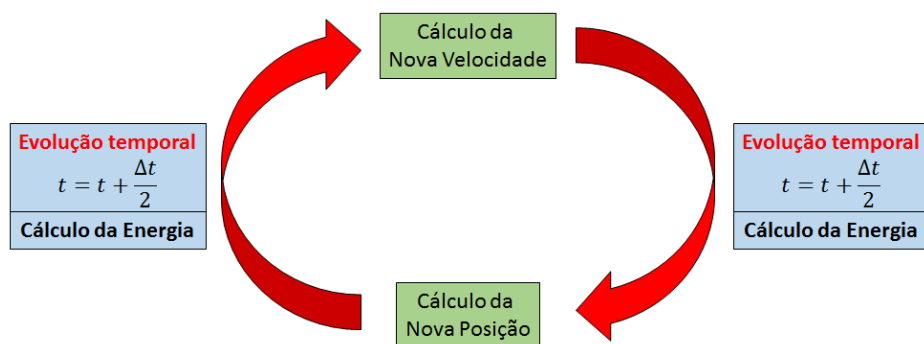


Figura 3.7– Modelo esquemático do algoritmo Leapfrog para evolução temporal do sistema.

3.6.1.2 Ensembles

Ensemble é o nome atribuído ao conjunto de configurações e propriedades mantidas constantes durante o processo de integração das equações de Newton e que representa o estado

do sistema [34]. Do ponto de vista da DM, corresponde ao ambiente experimental do fenômeno estudado. Abaixo estão descritos os ensembles mais usados em DM:

- Microcanônico (N, E, V) – Conjunto sob o qual não se permite trocas de energia e de partículas com o meio externo. Ou seja, considera a energia total E , o volume V e o número de partículas N constantes.
- Canônico (N, V, T) – Conjunto de sistemas que permitem a troca de energia com o meio externo, porém não há troca de matéria. Com isso, se mantém constantes os número de átomos N , o volume V e a temperatura T do sistema.
- Isotérmico-isobárico (N, P, T) – Conjunto de sistemas que mantém constante o número de partículas N , a pressão P e a temperatura T .
- Gran-Canônico (μ, V, T) – Conjunto de sistemas que permitem a troca de matéria e energia com o meio externo. Ou seja, o número de partículas varia, porém se mantêm constantes o potencial químico μ , o volume V e a temperatura T .

3.6.1.4 Termostatos e Barostatos

Os três primeiros ensembles descritos no tópico anterior são os mais frequentemente utilizados em simulações DM (o último é usado, por exemplo, em simulações de Monte Carlo). Sem controles externos, DM deve gerar um conjunto microcanônico. No entanto, erros numéricos e flutuações de força causam flutuações na energia (e possíveis desvios também).

De estudos estatísticos, sabemos que a temperatura pode ser estimada usando médias termodinâmicas. Esta grandeza, juntamente com a pressão, formam quantidades que são tipicamente constantes em experimentos. Assim, é natural tomá-las como as variáveis de controle para simulações de pequenos sistemas atomísticos.

A maneira mais simples possível para controlar a temperatura no sistema seria simplesmente regular a temperatura para T em cada passo de tempo. Contudo, para pequenos sistemas isto pode causar perturbações significativas de trajetórias atômicas e da dinâmica global do sistema. Além disso, esse método suprime totalmente quaisquer possíveis (natural) flutuações na temperatura do sistema e não fornece resultados para conjunto estatístico de maneira correta (NVT , NPT). O mesmo problema pode ser observado quando tratamos da pressão P .

Como o foco do trabalho não está baseado as análises estatísticas e termodinâmicas, sendo elas ferramentas de plano de fundo, não serão aprofundados os estudos e conhecimentos dos

termostatos e barostatos existentes. Por isso, o tratamento que daremos é apenas uma discussão sobre as ideias centrais (que pode ser encontrada na referência [35]) dos mais utilizados em DM, que são:

- Termostato de Andersen: Possui uma distribuição estatística em que a cada intervalo de tempo, atribui-se a cada átomo, com uma certa probabilidade, uma nova velocidade correspondente à temperatura desejada T_0 . Isso pode ser considerado utilizando um elemento estocástico à temperatura que gere colisões aleatórias das partículas com um banho térmico imaginário. O método permite que se calcule médias termodinâmicas. No entanto, devido à perturbação das velocidades atômicas, não é possível estudar processos atomísticos em detalhe.
- Termostato de Berendsen – Também conhecido como termostato de acoplamento fraco. A ideia básica é adicionar um termo de atrito para as equações de movimento, que então aciona o sistema (exponencialmente) em direção à temperatura desejada.
- Termostato de Nose-Hoover – É um método para a realização de dinâmicas de temperatura constante, que produz verdadeiros conjuntos canônicos nas coordenadas de espaço e momento. A principal ideia por trás dinâmica Nose-Hoover é a existência de um grau de liberdade adicional (fictício) adicionado à estrutura, para representar a interação da estrutura com o banho de calor.
- Barostato de Andersen - No método de Andersen de controle de pressão, o volume da célula pode mudar, mas a sua forma é preservada, permitindo que a célula uma alteração isotrópica do no espaço. Esse método é útil para simulações de líquidos (uma vez que a caixa pode tornar-se bastante alongada), na ausência de forças de restauração (se a forma da célula foram autorizados a modificar). A ideia básica é a de tratar o volume V da célula como uma variável dinâmica do sistema. O Lagrangeano do sistema é modificado para que ele contém um termo de energia cinética com uma massa M definida pelo usuário e um termo de potencial que é o potencial pV derivado de uma pressão externa P_{ext} agindo em volume V do sistema. No entanto, este método não é muito útil para o estudo de materiais sob stress anisotrópica ou sofrer transições de fase, que envolvem alterações em ambos os comprimentos e os ângulos da célula unitária.
- Barostato de Berendsen - A pressão pode ser alterado mudando as coordenadas das partículas e o tamanho da célula unitária, em condições de contorno

periódicas. O método de Berendsen vincula o sistema para um banho de pressão para manter a pressão a um determinado alvo. A força de acoplamento é determinado tanto pela compressibilidade do sistema e uma constante de tempo de relaxação. Como aplicado, este método altera a célula de forma uniforme, de modo que o tamanho da célula é alterada, mas não a sua forma. Portanto, não é apropriado para as simulações como as transições de fase de cristal, em que tanto o tamanho e forma da célula são esperados para mudar.

3.6.2 Sorption

Sorption é um módulo do MS que permite a realização de simulações de sorção de substâncias puras ou misturas em um determinado estado do sistema, um certo “*framework*” de um sorbente, como por exemplo uma estrutura cristalina periódica com poros capazes de acomodar moléculas pequenas. Exemplos típicos de sorbentes incluem materiais com micro e mesoporos, como zeólitas, argilas, nanotubos, carbonos ativados, entre outros.

Uma das possíveis informações que se pode obter com simulações com o Sorption é a localização mínima global, em que, através de simulações de Monte Carlo, determinam-se os sítios preferenciais (de menor energia) para inclusão dos sorbatos. Para esse trabalho, utilizou-se como sorbato a molécula de água. Mediante isso, a cada tarefa realizada de inserção molecular, obtém-se uma distribuição preferencial do posicionamento da molécula inserida no sistema, gerando, também, uma distribuição aleatória [36].

3.6.3 Reflex

Reflex é a ferramenta do Materials Studio (MS) para geração e análise de dados de difração de nêutrons, elétrons e Raios X (DRX) de estruturas cristalinas. Esse módulo possui a capacidade de gerar DRX pelo método de Difração de Pó (PD), no inglês *Powder Diffraction*. A teoria utilizada para geração dos espectros de raios X se baseia no cálculo do fator de estrutura, como fora apresentado no capítulo anterior.

Capítulo 4 – Processos de Simulações, Resultados e Discussões

4.1 Introdução

Nesse capítulo serão apresentados os objetivos, métodos e procedimentos utilizados nos processos de simulações computacionais para a argila Na-MMT, bem como os resultados obtidos, análises e discussões das observações.

4.2 Simulação de intercalação de água

O objetivo desse procedimento é observar o comportamento da estrutura da argila em relação à quantidade de água no seu interior e, com isso, determinar a relação entre a distância interplanar e a quantidade de água absorvida pela MMT tendo o sódio como íon intercalante (Na-MMT) e, posteriormente, analisar o comportamento dos picos de alta ordem nos espectros de raios X. Utilizando o programa Materials Studio (MS), foi construída uma estrutura para a célula unitária da MMT, seguindo estudos já consolidados na literatura [38][39]. A figura 4.1 mostra a estrutura de MMT sob diferentes visões. As dimensões e os ângulos da supercélula de Na-MMT estão descritas na tabela 4.1. Doravante, quando tratarmos de argila nas simulações, estaremos nos referindo a essa supercélula.

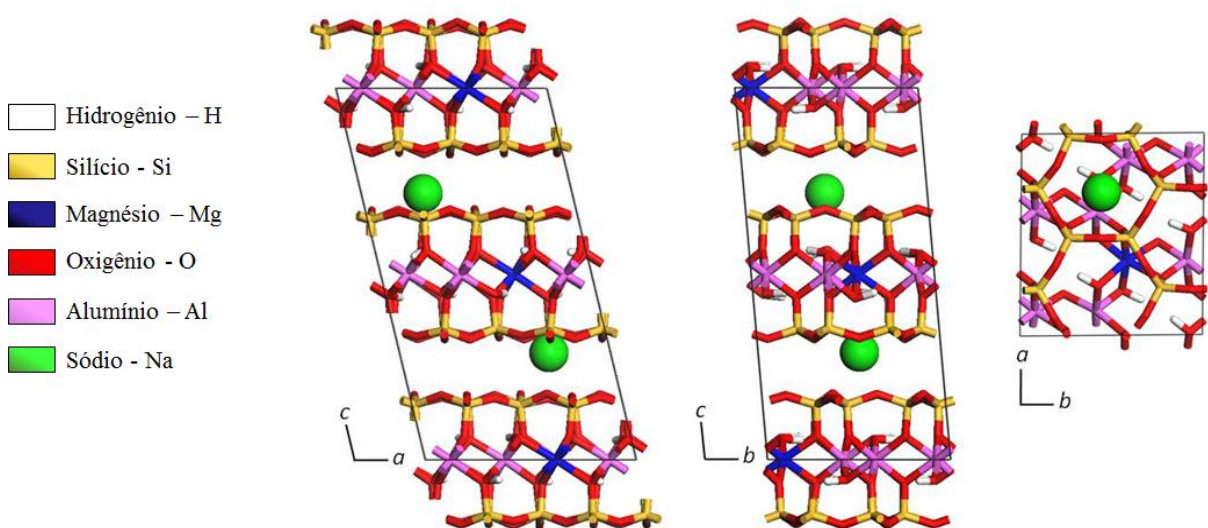


Figura 4.1 - Estrutura da Na-MMT sob diferentes orientações cristalográficas.

Tabela 4.1 – Dimensões da Supercélula de Na-MMT

Vetores	Tamanho (Å)	Ângulo	Valor (graus)
a	17,938041	α	114,40021
b	10,371361	β	96,82451
c	10,183548	γ	89,77588

Fonte: Elaboração própria

O processo de intercalação de água foi realizado com o maior controle possível de injeção de moléculas, ou seja, as moléculas de água eram inseridas uma a uma. Para cada molécula inserida, houve um procedimento de três etapas com a utilização conjunta dos módulos *Sorption* (módulo de inserção) e *Forcite* (módulo de dinâmica e minimização) do MS. Esse ciclo foi repetido para cada molécula de água inserida na célula de estudo.

Na primeira etapa, utilizou-se a tarefa *Locate* do *Sorption* para localização do sítio preferencial de inserção da primeira molécula de água. O setup escolhido foi a produção de 100000 passos com 4 ciclos de recozimento e aplicação do algoritmo de Metrópolis ao método de Monte Carlo. Nos parâmetros de energia, aplicou-se o campo de força CLAYFF, com os parâmetros de carga atribuídos pelo próprio campo de força. Esses parâmetros de energia são mantidos em todas as etapas do procedimento de inserção de moléculas de água.

Na segunda etapa, à argila resultante da etapa anterior, aplicou-se uma DM com a utilização do *Forcite*. O setup da DM escolhido foi a aplicação do ensemble NPT, a uma temperatura de 300 K e Pressão de 0,0001 GPa (pressão atmosférica), sob o controle do termostato e barostato de Andersen. O tempo total de dinâmica foi de 15 ps com passo de 0,5 fs, totalizando 30000 passos.

A terceira etapa, consiste em aplicar ao resultado da DM a tarefa de otimização de geometria (GO) com a utilização do mesmo módulo, o *Forcite*. O setup da GO escolhido foi a utilização do algoritmo Smart, e a aplicação de critérios de convergência elencados na tabela 4.2 e ajuste para 1000 interações com a aplicação da pressão atmosférica. A estrutura primitiva sem nenhuma molécula de água, passou primeiro pela segunda e terceira etapa do ciclo para ter sua estrutura minimizada.

Tabela 4.2 – Critérios de Convergência aplicados na Otimização de Geometria

Variável	Parâmetro de Convergência
Energia (<i>Energy</i>)	$2 \cdot 10^{-5} \text{ kcal/mol}$
Força (<i>Force</i>)	$0,001 \text{ kcal/mol/Å}$
Deslocamento (<i>Displacement</i>)	$1 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$

Fonte: Elaboração própria

Ao fim de cada ciclo de intercalação, extraiu-se o espectro de raios X da estrutura cristalina com a utilização do método do pó através do *Powder Diffraction* do módulo *Reflex* do MS. O alcance de varredura do ângulo 2-theta foi ajustado de 3 a 81° com passo de 0,01° para geometria de Bragg. O tipo de radiação utilizada foram os raios X provenientes de uma fonte de Cobre ($\lambda_1 = 1,540562 \text{ Å}$ e $\lambda_2 = 1,544390 \text{ Å}$) sob o ajuste de uma função Gaussiana para a forma de linha. Para todos os espectros de raios X, foram mantidos os valores padrões para os parâmetros de alargamento de pico da equação de Caglioti ($U = 0,0100$; $V = -0,0010$; $W = 0,0020$). Importamos os gráficos de raios X do MS para o programa OriginPro da empresa OriginLab, onde foram construídos todos os demais gráficos e análises.

4.2.1 Resultados e Discussões da Simulação de Intercalação

Foram realizados 50 ciclos de inserção de água na argila, resultando ao final em uma argila (supercélula) com 50 moléculas de água e durante todo o processo, se obteve 51 situações de hidratação. A figura 4.2 ilustra algumas das situações de hidratação da Na-MMT após os ciclos de intercalação de água.

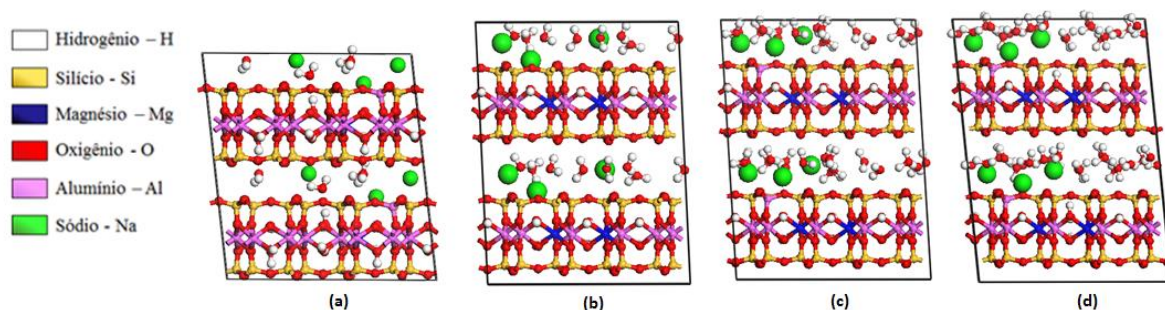


Figura 4.2 – Corte transversal da argila Na-MMT hidratada com (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 20 moléculas de água intercalada.

Com os resultados das intercalações e utilização do módulo *Reflex*, extraiu-se os espectros de raios X ao fim de cada ciclo de inserção de água, mostrado na figura 4.3.

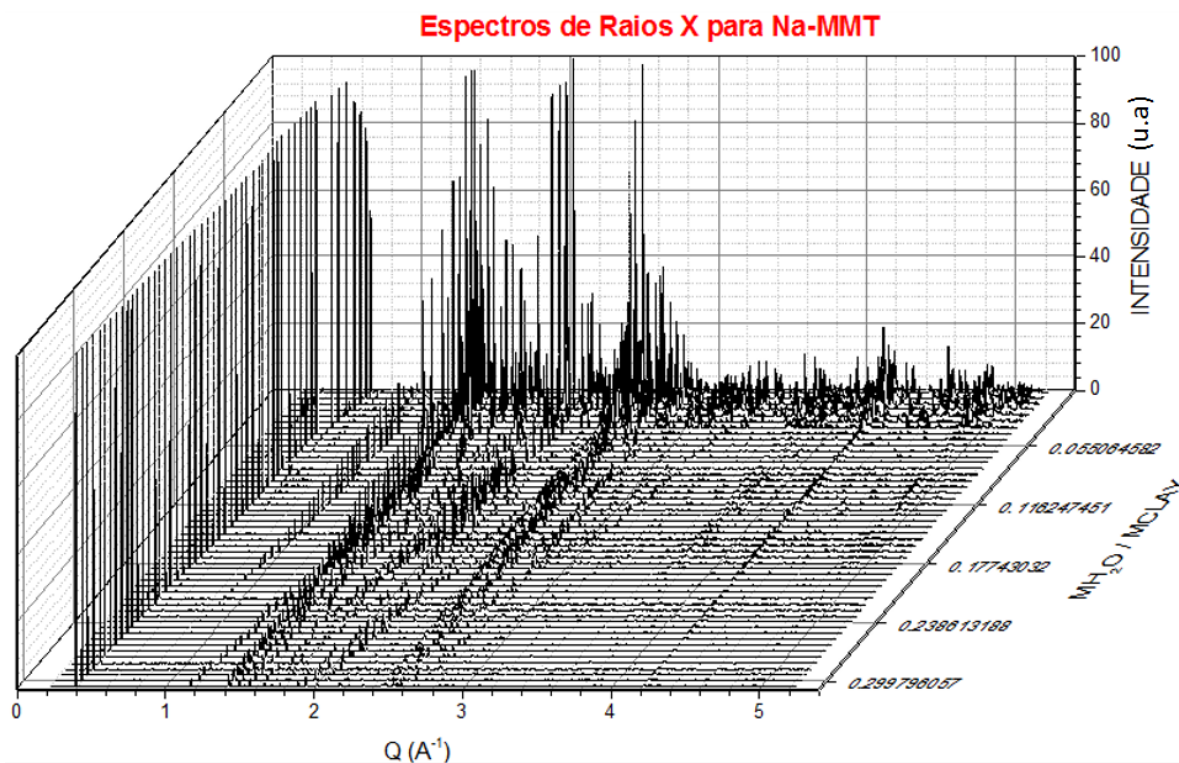


Figura 4.3 – Figura em cascata das intensidades de raios X da Na-MMT em função do módulo do vetor de espalhamento (Q) e da relação de massa de água (MH_2O) pela massa da argila seca ($MCLAY$).

É usual utilizar o parâmetro ‘número de molécula de água’ como variável independente, mas isso requer que se forneça as informações de tamanho da supercélula. Uma maneira alternativa generalizante seria utilizar a razão entre as massas das águas no interior da argila (MH_2O) pela massa da argila seca ($MCLAY$) como parâmetro de hidratação, sendo este o procedimento adotado na maior parte desse estudo.

Todos os espectros da figura 4.3 foram normalizados pelo pico de maior intensidade (procedimento automático do MS). Pode-se observar nessa figura o deslocamento da posição do pico (001) em função da quantidade de água no interior da argila. Isso mostra que a distância basal entre os planos cristalinos está aumentando, onde a própria água está empurrando a estrutura cristalina e separando os planos. Também observa-se que a amplitude do pico (001) passa a ter dominância no espectro à medida que mais água é inserida na amostra, sendo ele a referência de normalização por quase todo o estudo. Isso também pode ser observado na figura 4.4. Esse é o principal motivo pelo qual esse pico é o mais estudado.

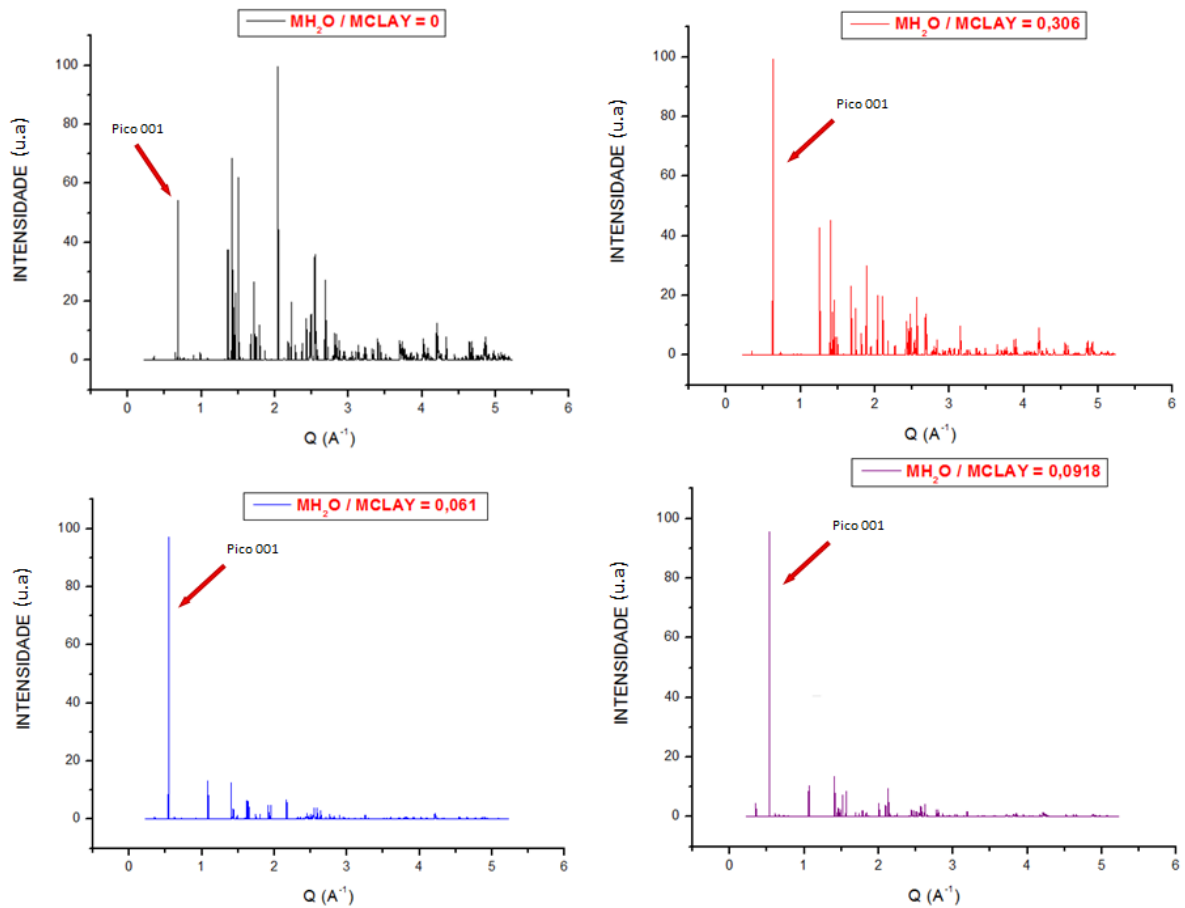


Figura 4.4 – Espectros de raios X da amostra Na-MMT com 0, 5, 10 e 15 moléculas de água ($\text{MH}_2\text{O} / \text{MCLAY} = 0, 0,0306, 0,061$ e $0,0918$). As setas indicam o pico (001).

Deve-se lembrar que esses espectros consideram o caso ideal de uma argila grande, onde, conseqüentemente, as larguras dos picos são pequenas.

A partir dos picos (001) da figura 4.3 e usando a equação (2.49) pode-se gerar um gráfico da relação entre a distância basal e a quantidade de água absorvida pela argila. O resultado é mostrado na figura 4.5.

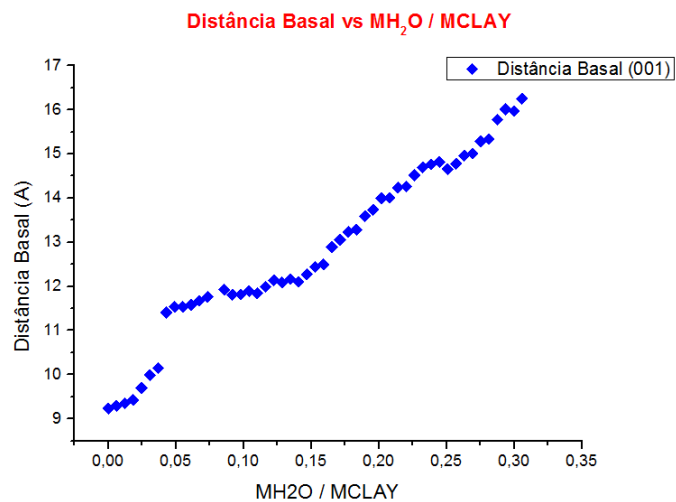


Figura 4.5 – Relação entre a distância basal e a quantidade de água absorvida pela argila.

Nesta figura pode-se observar que a argila tem um comportamento de crescimento que tende a ser contínuo em algumas regiões. Porém, observamos que na posição $MH_2O = 0,03671$, ao adicionamos uma molécula a mais, a distância basal cresce em torno de $1,3 \text{ \AA}$, ou seja, há um salto na distância. Após isso, podemos ver a existência de um quase platô ($0,04283 \leq MH_2O/MCLAY \leq 0,14684$), uma região em que a distância basal não se altera significativamente em relação aos outros estados de hidratação. Esse comportamento da argila é conhecido e pode ser encontrado com facilidade na literatura [9][26][28][40] e é chamada de 1 WL. Há também um pequeno outro platô ($0,23249 \leq MH_2O/MCLAY \leq 0,25694$), chamado de 2 WL. Dizemos que a argila, quando está em uma dessas regiões, está em um estado de hidratação. Também consideramos o estado de 0 WL, como sendo o mais seco possível para a argila.

O estado de 1 WL é o foco principal do trabalho por ser o estado de hidratação apresentado pelas argilas nas condições ambientes de temperatura, pressão e umidade. A variação da distância interplanar nessa região é pequena o suficiente para manter as moléculas de água confinadas praticamente em um plano, o que soma positivamente à intensidade dos picos de reflexão de raios X à medida que a água intercala. A figura 4.5 realça essa região.

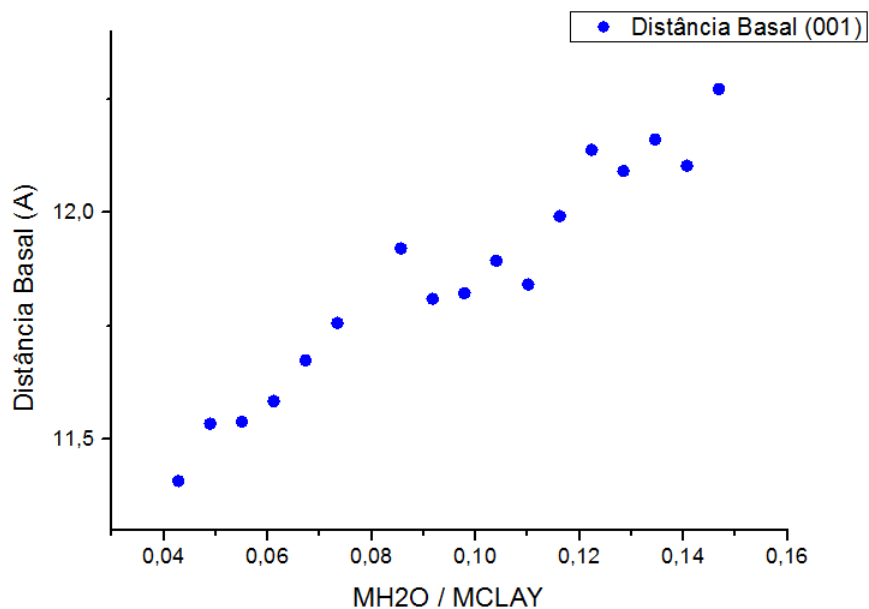


Figura 4.6 – Relação entre a distância basal e a quantidade de água absorvida pela argila na região de 1 WL ($0,04283 \leq MH_2O/MCLAY \leq 0,14684$).

Conforme discutido na seção 2.6, para nanosilicatos naturais e para medidas com resoluções finitas, as argilas tem um comportamento entre cristal perfeito e pó perfeito regidos pelo parâmetro v (equação 2.43) a ser determinado de maneira empírica. E como já dito, esse é um parâmetro muito sensível na região de baixos valores de Q e afeta essencialmente o pico (001). Uma solução para esse problema, seria estudar as reflexões de alta ordem, pois não são muito afetados pelos fatores de Polarização e de Lorentz. Entretanto, como vimos, possuem intensidades pequenas e podem estar misturados com reflexões de outros planos cristalinos.

Para sanar essa limitação, com o advento da radiação síncrotron, o fluxo de fótons incidentes numa amostra aumentou consideravelmente, permitindo que se possa estudar regiões de alta ordem. Também, com a inserção de um cristal analisador no processo de detecção, é possível aumentar a resolução das linhas espectrais. Isso nos motivou a realizar um estudo sistemático não apenas da reflexão (001), mas também das reflexões de ordem superior, objetivando ver nos seus comportamentos padrões que poderão ser utilizados experimentalmente para o estudo da *dinâmica* da intercalação de água na Na-MMT no regime de 1WL.

A região escolhida foi a da faixa de $0,04283 \leq MH_2O/MCLAY \leq 0,14684$. Nessa faixa, onde visualizamos o quase platô, há dezoito valores de hidratação, ou seja, dezoito espectros de raios X. A figura 4.7 mostra a variação da posição do pico (001) para os valores de hidratação citados acima. Tais posições nos permite identificar as suas reflexões de alta ordem.

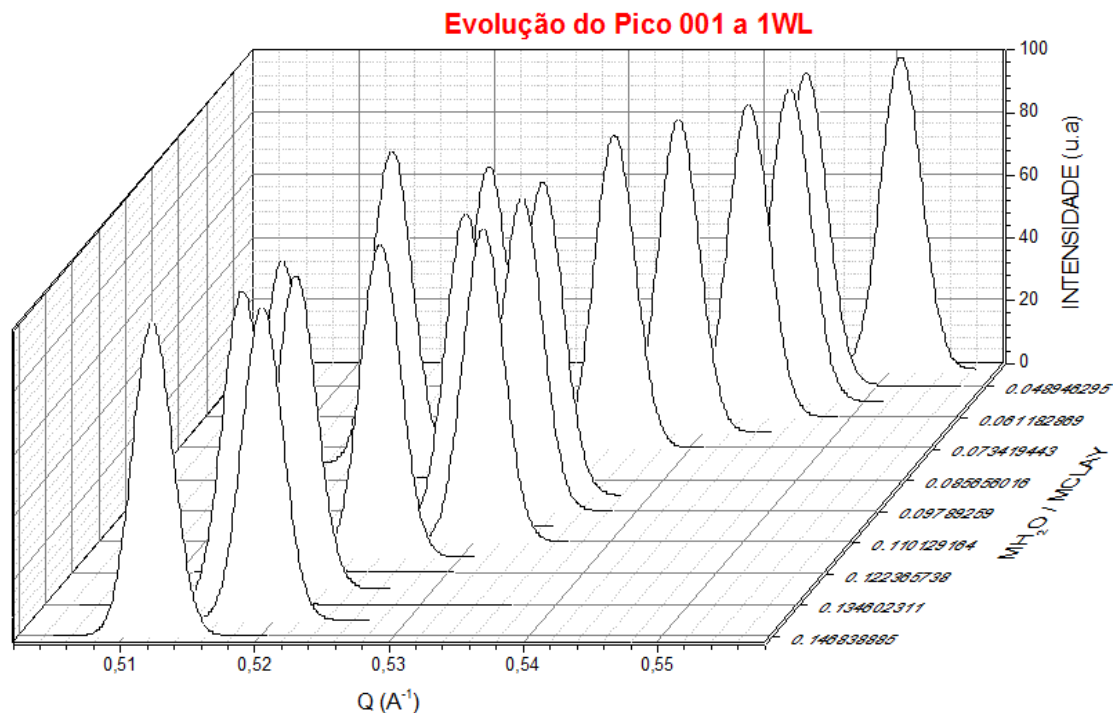


Figura 4.7 – Gráfico em cascata dos picos (001) na região de 1 WL.

A partir dessa referência, analisou-se o comportamento dos picos (002), (003), (004), (005) e (006). Procedemos de maneira semelhante a um experimental: escolhido o pico de reflexão (00X) e com o auxílio do programa OriginPro, foi ajustada uma função Gaussiana do tipo amplitude que possui a forma $I = I_0 + I_M e^{-\left(\frac{Q-Q_C}{w}\right)^2}$. Os resultados daí obtidos são posição, amplitude e largura (FWHM). Abaixo, na figura 4.8, podemos observar alguns dos ajustes realizados.

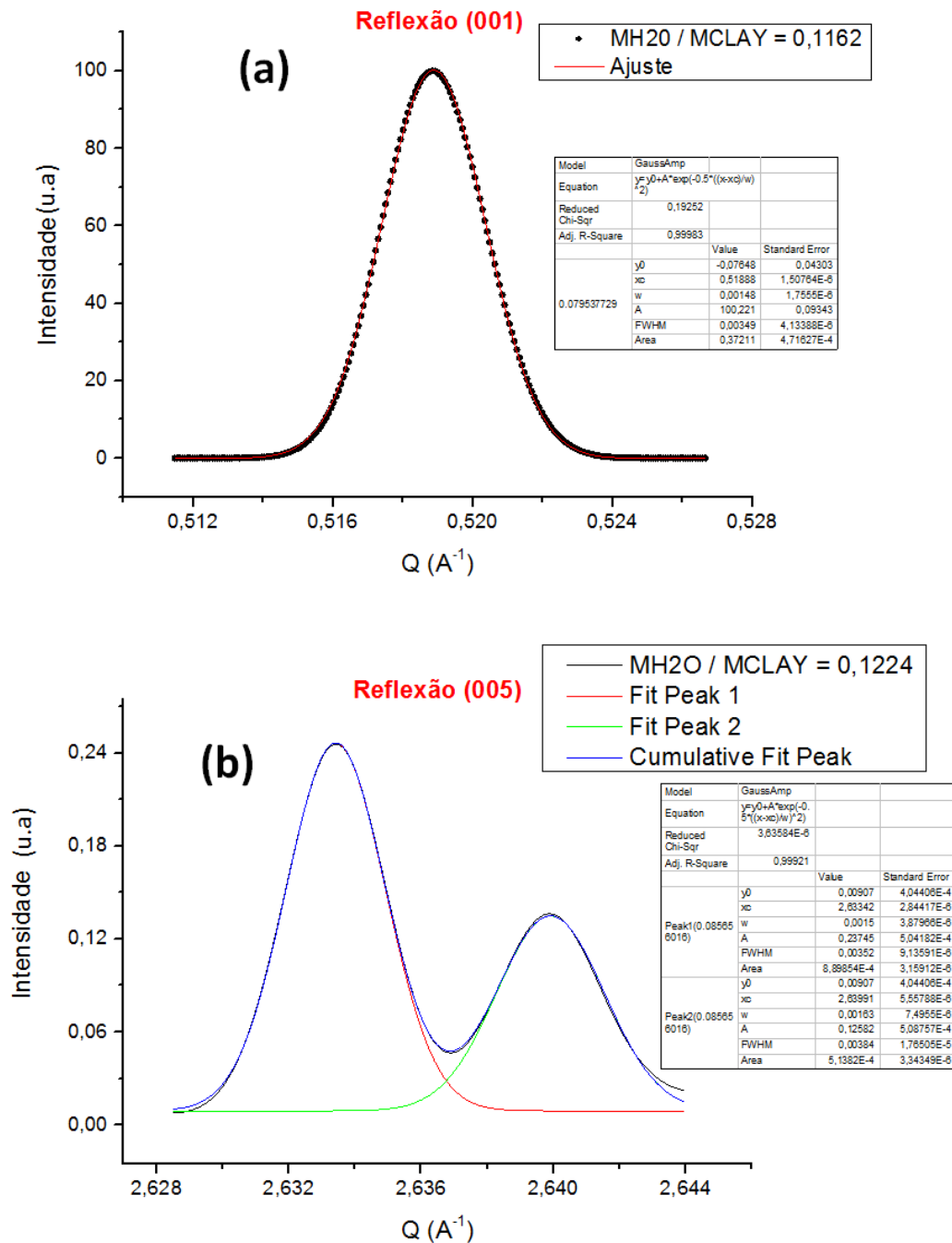


Figura 4.8 – Ajuste de gaussianas: (a) pico (001) para MH20/MCLAY = 0,1162; (b) pico (005), para MH20/MCLAY = 0,1224.

4.2.2 Análise do comportamento das amplitudes dos picos (00X) da região de 1 WL

A seguir mostraremos o procedimento de análise acima descrito sendo aplicado para cada uma das reflexões (002 – 006) em função da quantidade de água para esta região de 1 WL.

Podemos observar na figura 4.9 a evolução da região do pico (002) em função da quantidade de água absorvida. Observando as amplitudes, percebemos que há uma tendência de diminuição da intensidade do pico à medida que a argila absorve mais água. Esse comportamento é quase linear, conforme mostrado na figura 4.10.

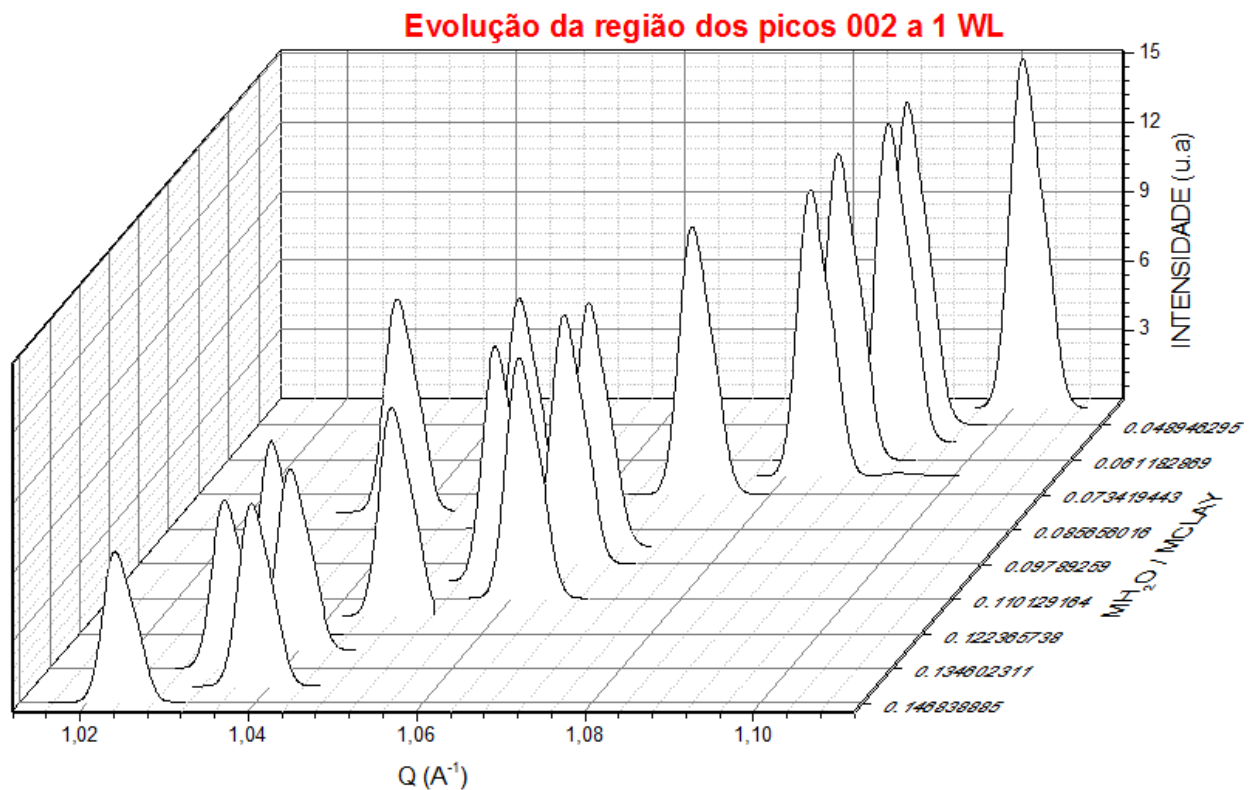


Figura 4.9 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (002) na região de 1 WL.

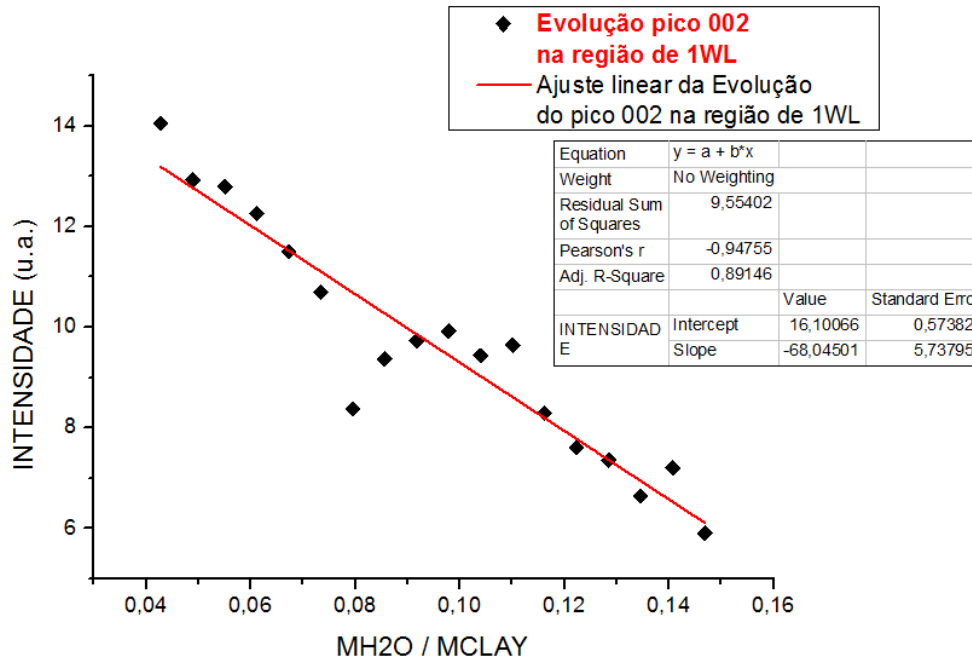


Figura 4.10 – Evolução da intensidade do pico (002) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.

A figura 4.11 mostra o comportamento da intensidade do pico 003. Vê-se que há várias sobreposições de diversas reflexões, o que dificulta a identificação precisa do múltiplo do pico (001). Para as regiões onde não apresentam um único pico, foram ajustados mais de uma gaussiana, de modo que o resultado das sobreposições seja o observado. Com isso, pode-se identificar o pico referente à reflexão desejada. Seguindo esse método, foi possível construção do gráfico de intensidade dos picos (003), conforme a figura 4.12. Nota-se que eles apresentam intensidades baixas, com pequenas variações percentuais e que não apresenta uma tendência bem definida da evolução da sua intensidade. Sendo assim, não parece ser um pico propício para a análise da dinâmica de intercalação.

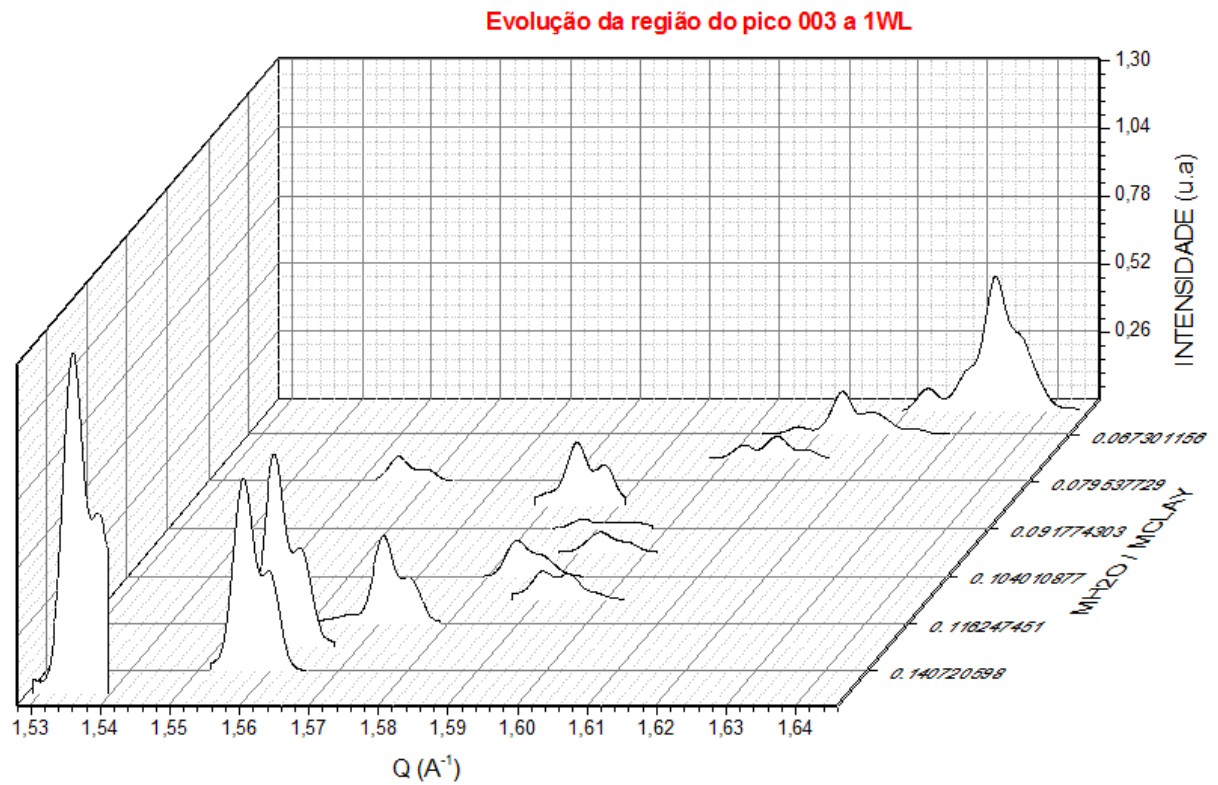


Figura 4.11 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (003) na região de 1 WL.

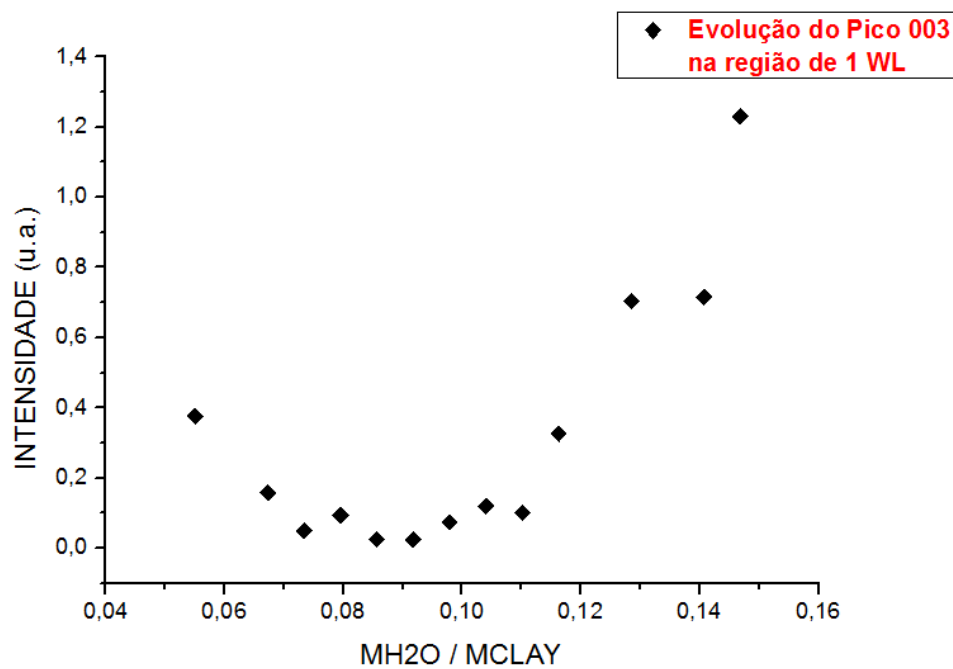


Figura 4.12 – Evolução da intensidade do pico (003) em função da quantidade de água absorvida na região de 1 WL.

A evolução da região do pico (004) é representada pela figura 4.13. Através da utilização do mesmo método descrito para a região (003), pode-se observar que ocorre um deslocamento no pico para a esquerda, que é resultado do aumento da distância basal. Contudo, percebemos

que ocorre um aumento de intensidade dos picos dessa região. Após a identificação do pico (004), o seu comportamento é descrito pela na figura 4.14, onde podemos observar que há uma tendência linear de crescimento da intensidade.

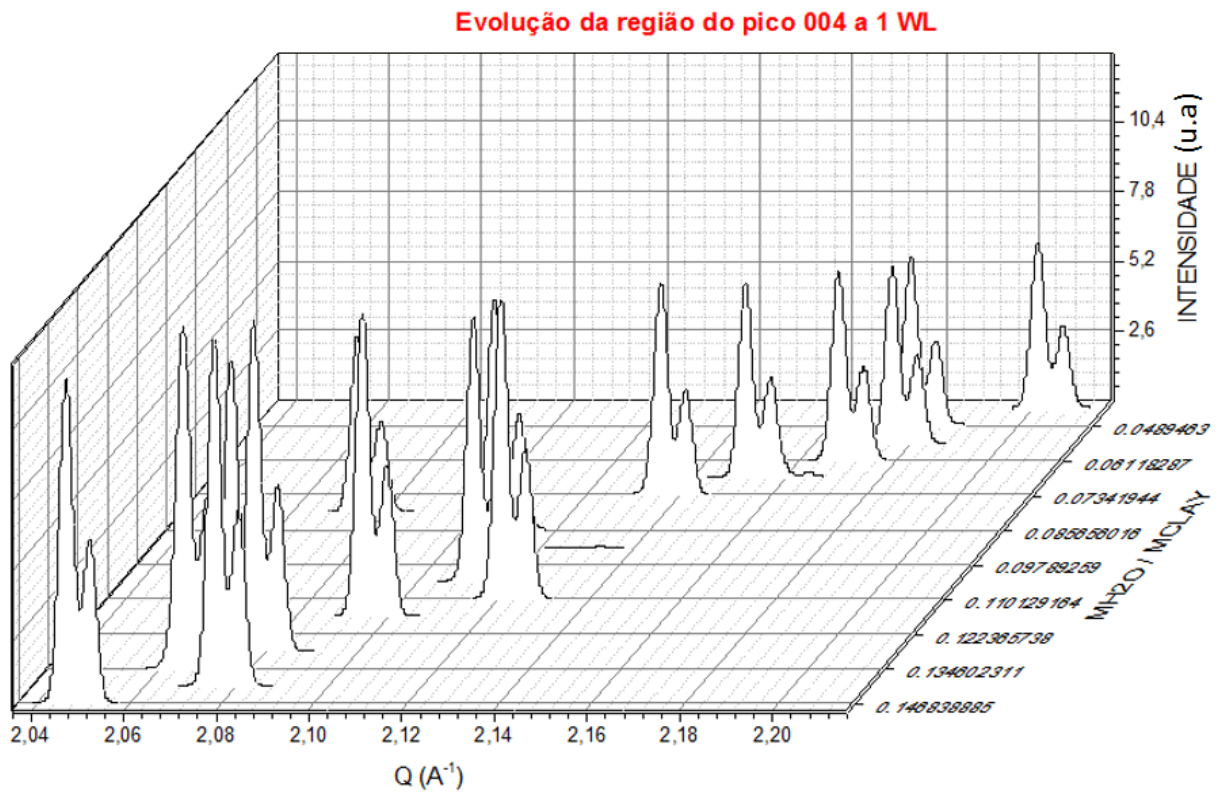


Figura 4.13 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (004) na região de 1 WL.

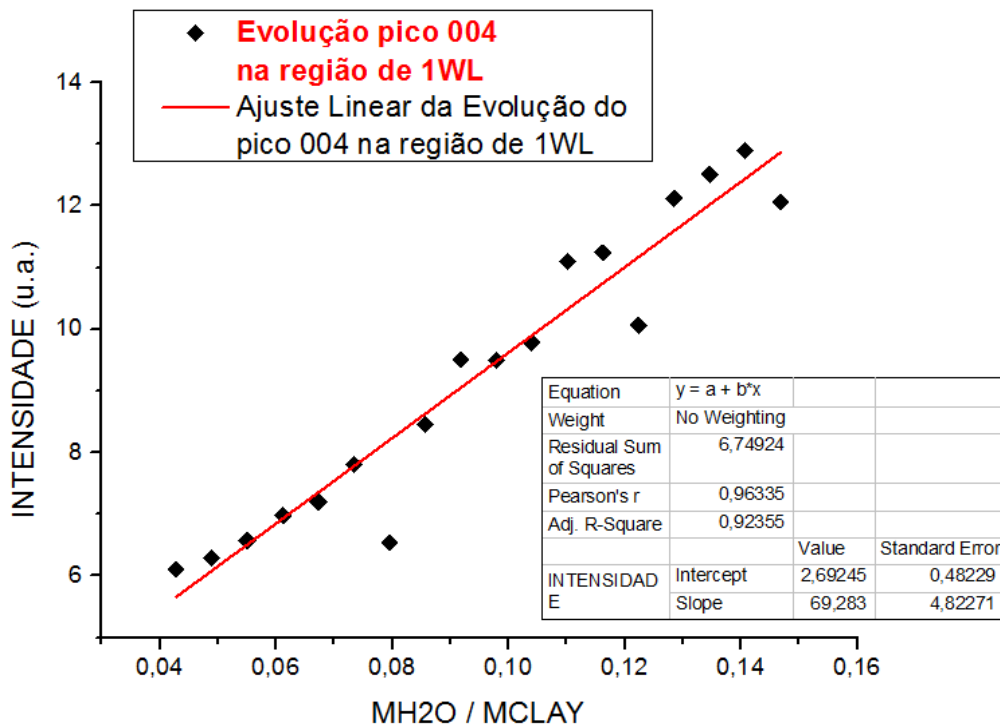


Figura 4.14 – Evolução da intensidade do pico (004) em função da quantidade de água absorvida na região de 1 WL.

Já a evolução da região do pico (005) é representada pela figura 4.15. Percebe-se que há um decréscimo da amplitude dos picos da região à medida que a água é absorvida pela argila. Aa figura 4.16 mostra o comportamento linear para esse decréscimo.

Evolução da região do pico 005 a 1WL

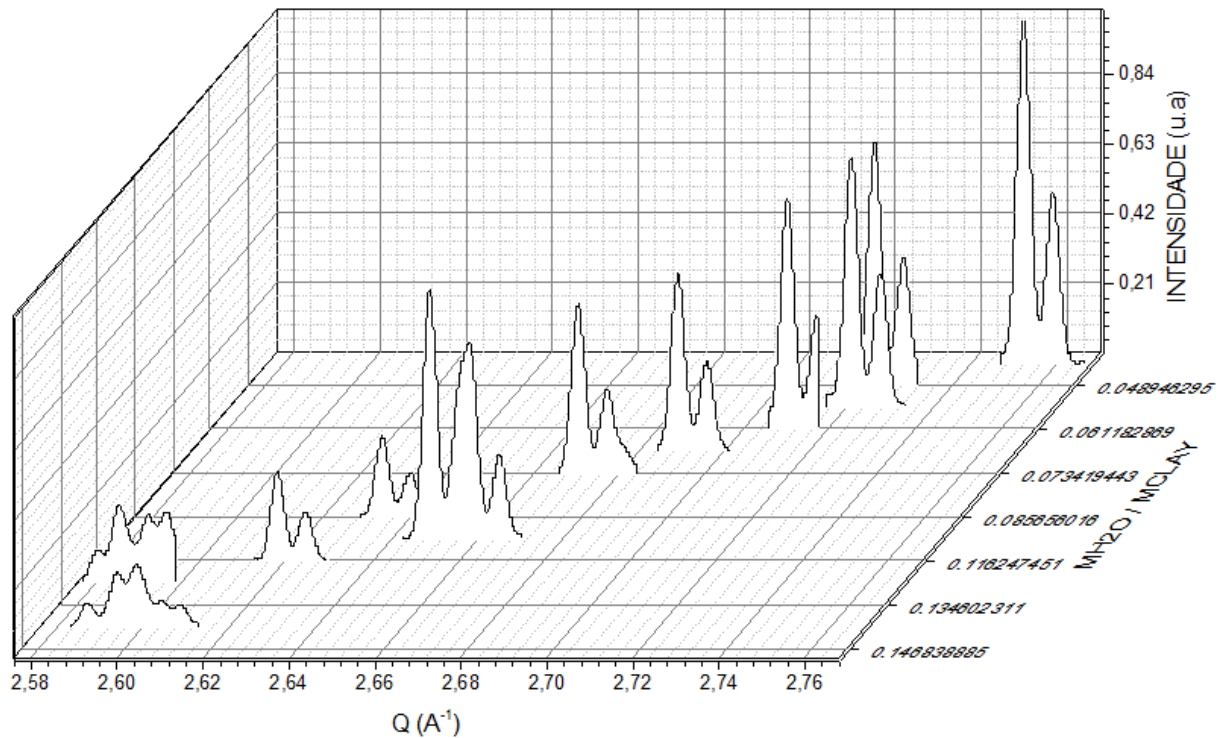


Figura 4.15 – Gráfico em cascata da evolução da região onde se localizam os picos (005) na região de 1 WL.

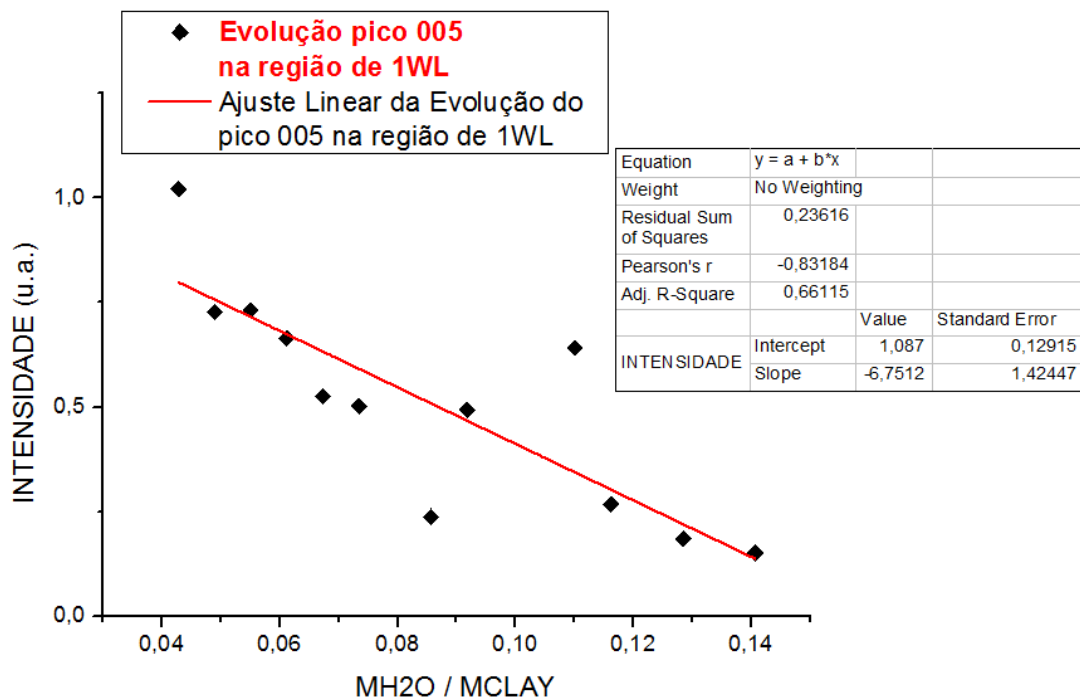


Figura 4.16 – Evolução da intensidade do pico (005) em função da quantidade de água absorvida na região de 1 WL.

Por fim, a figura 4.17 mostra a evolução que as reflexões (006) em função da quantidade de água absorvida. Observa-se a mesma tendência de movimentação para a esquerda proveniente do aumento da distância basal. Também é possível perceber que os picos principais da região possuem uma tendência de aumento de intensidade à medida que se aumenta a água absorvida, conforme podemos visualizar na figura 4.18.

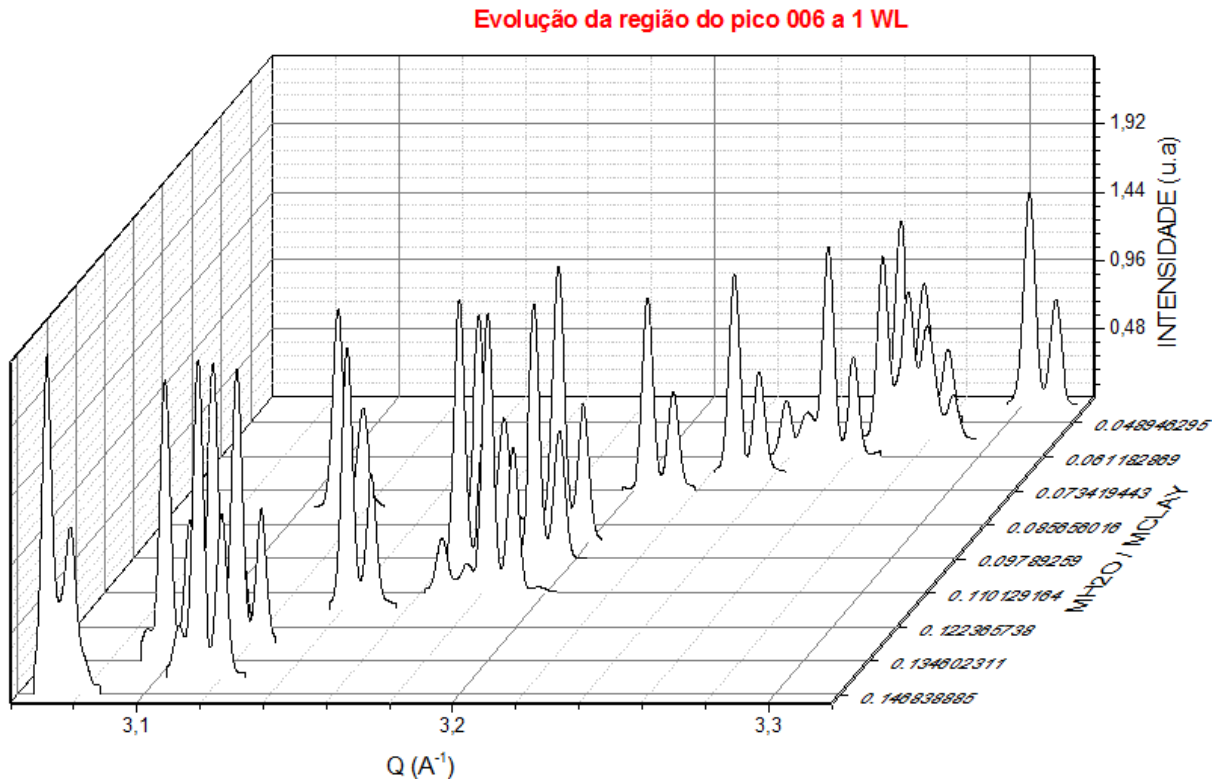


Figura 4.17 – Gráfico em cascata da evolução dos picos (006) na região de 1 WL.

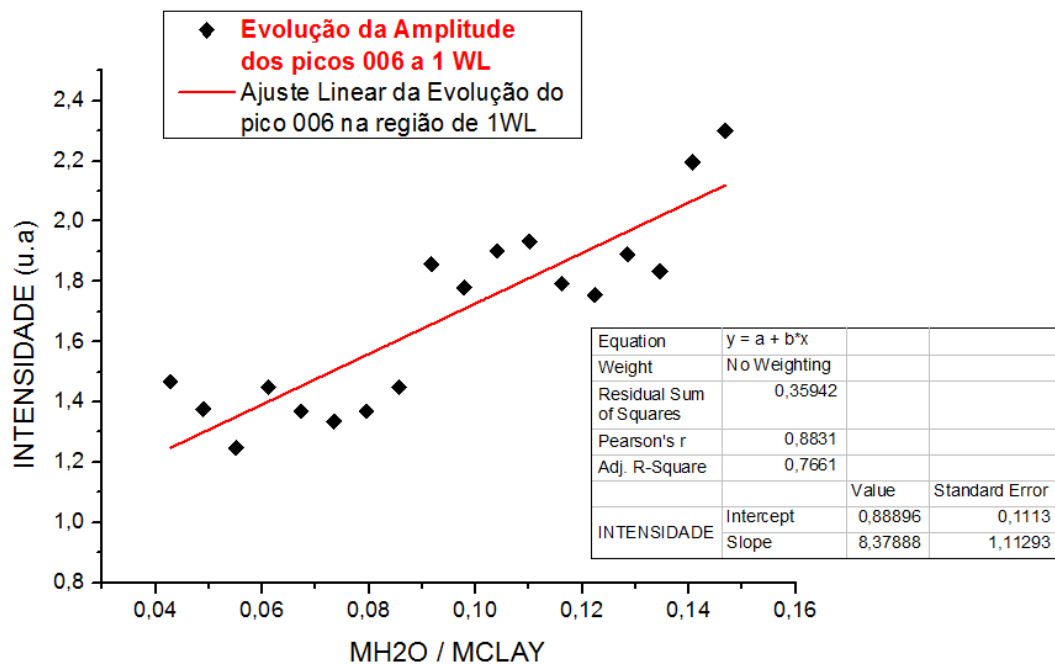


Figura 4.18 – Evolução da intensidade do pico (006) em função da quantidade de água absorvia na região de 1 WL.

Em resumo, o comportamento da intensidade dos picos (00X) versus a quantidade água teve um comportamento linear, crescente ou decrescente, para todas as reflexões. A tabela abaixo mostra os valores dos coeficientes angulares, o intervalo de variação da posição dos picos e o intervalo das intensidades relativas (ao pico 001) para as reflexões (002 ↔ 006):

Tabela 4.3 – Parâmetros de Ajuste no comportamento dos Picos (00X)

Pico	Varição da posição de pico (Å⁻¹)	Coefficiente angular $\left(\frac{\text{Intensidade \% (u.a.)}}{\text{Massa Relativa}}\right)$.	Intervalo percentual de Intensidade (u.a)
(002)	1, 02 ↔ 1,1	- 68,9 ± 5,7	6, 0 ↔ 13,0
(004)	2, 04 ↔ 2,2	69,3 ± 4,8	6, 0 ↔ 13,0
(005)	2, 58 ↔ 2,76	- 6,75 ± 1,42	0, 2 ↔ 1,0
(006)	3, 0 ↔ 3,3	8,38 ± 1,11	1, 2 ↔ 2,2

Fonte: Elaboração Própria.

Analisando a tabela acima pode-se concluir que:

- a) Quanto à intensidade relativa os picos (002) e (004) têm o maior valor, ou seja, estão em torno de 10% do valor do pico (001). Mensurável do ponto de vista experimental. Entretanto a intensidade das reflexões (005) e (006) são relativamente fracas, mesmo para experimentos no sincrotron.
- b) O módulo do coeficiente angular dos picos (002) e (004) são semelhantes, assim como o dos picos (005) e (006). Entretanto quanto à sensibilidade à variação do preenchimento os picos (002) e (004) são muito mais sensíveis.

Como resultado da análise do comportamento da amplitude de todos os picos (00X), podemos afirmar que é possível ao experimentalista, sim, observar a *dinâmica* de intercalação de água nesse regime através de observações da evolução das amplitudes dos picos de ordem superior, inclusive de maneira quantitativa. Entretanto dentre os picos analisados, (002) e (004) são melhores candidatos para uma investigação experimental, por serem mais intensos e mais sensíveis ao processo de preenchimento de água. Também devido ao fato de terem sinais opostos para o coeficiente angular aumenta a confiabilidade na análise dos dados. Vale ressaltar que estes picos foram normalizados pelo pico de mais alta intensidade e multiplicado por 100.

4.2.3 Análise do comportamento das larguras dos picos (00X) da região de 1 WL

Sabe-se que a largura a meia altura (FWHM) de um pico é um parâmetro intrínseco à amostra. Por esse motivo, em tese, ela é ideal como objeto de estudo a fim de observar alguma tendência de comportamento dos picos durante a intercalação de água.

Primeiramente, observou-se a relação entre a largura dos picos (00X) e a quantidade de água absorvida na região de 1 WL. Dessa região, $0,04283 \leq MH2O/MCLAY \leq 0,14684$, construiu-se um gráfico da evolução das larguras de cada pico em função da quantidade de água inserida na argila, que pode ser observado na figura 4.19.

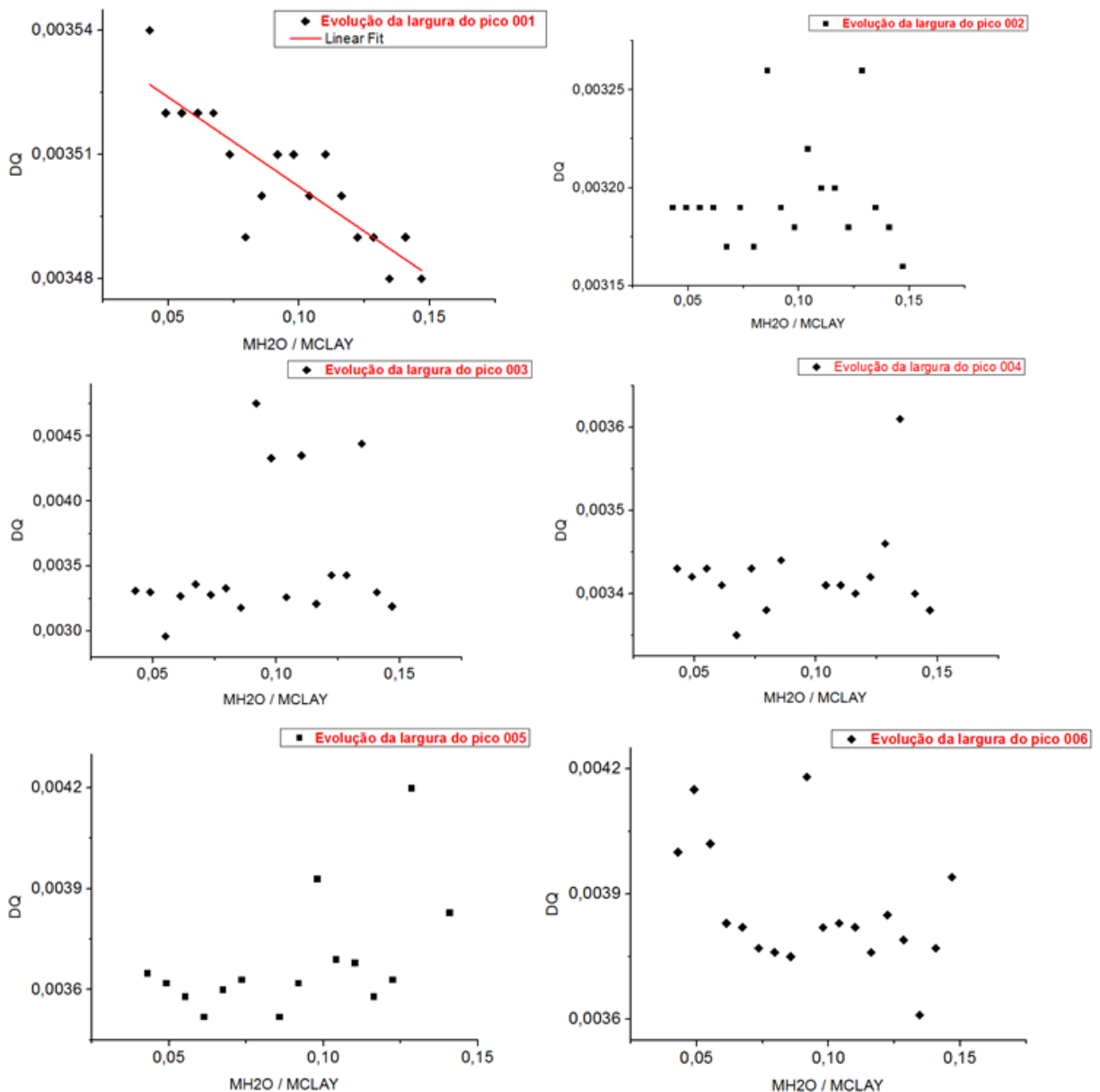


Figura 4.19 – Evolução dos picos (00X) com o aumento de moléculas de água na região de 1 WL.

Da figura 4.19, verificou-se que a largura do pico (001) apresenta tendência de diminuição aproximadamente linear. Contudo, apenas esse pico apresentou uma tendência no

comportamento. Fica claro que isso é decorrente do aumento do cristal. A princípio, pode-se considerar que uma técnica de SAXS é um método melhor para observar esse comportamento. Aparentemente é um pico promissor. Contudo, a variação na largura é tão pequena que experimentalmente é muito difícil de se observar. Quando observamos os demais picos, nota-se que não se pode aferir tendências para eles por terem valores aleatórios. Portanto, conclui-se que a largura não é um bom parâmetro de observação da dinâmica de intercalação.

4.3 Observação de regiões do espectro da Na-MMT que propõem o estudo da polidispersão nessa argila

Um dos grandes obstáculos nas análises experimentais é a polidispersão das amostras, ou seja, a não homogeneidade com relação aos tamanhos das partículas. Quanto a este ponto a simulação tradicional não tem o que fazer, pois uma das restrições básicas assumidas é a condição periódica nas direções cristalográficas da supercélula. Entretanto o MS, ao gerar o espectro de pó de raio X (via *Reflex*), permite que se escolha de maneira empírica o tamanho do cristal que se quer gerar o espectro. Isto nos motivou a fazer a seguinte pergunta: haveria num espectro de raios X uma ou mais regiões onde poder-se-ia obter informações dos tamanhos das partículas das argilas?

Para responder a esta pergunta, nos processos de simulação, escolheu-se o valor da razão $MH20/MCLAY = 0,14684$ da argila Na-MMT, por ser um estágio próximo às condições normais de umidade e pressão. No processo de geração de espectros, de raios X via *Reflex*, considerou-se variações nos tamanhos da argila nas três direções dos vetores cristalinos (a, b e c), variando de 100 a 500 Å, sob o ajuste de uma função Pseudo-Voigt para a forma das linhas do espectro, por ele ser um padrão de ajuste experimental. Para tanto, considerou-se que as partículas sejam estruturas de dimensões A x B x C, em que A, B e C são os valores de comprimento nas direções dos vetores **a**, **b** e **c**, respectivamente (vide figura 4.1).

As primeiras variações de tamanho foram para o comprimento C, direção na qual este tipo de argila se expande naturalmente, mantendo-se fixados em 500 Å os valores de A e B. A figura 4.20 apresenta os espectros da argila com as diferentes configurações de tamanhos das partículas. Observa-se que a variação do comprimento C do cristal reflete na intensidade e na largura dos picos. Essas características já eram esperadas, pelo fato de um aumento no número de átomos provocar mais reflexões, aumentando a intensidade refletida e, também, pela própria análise de Scherrer (seção 2.7) onde a largura do pico está associada ao tamanho dos cristais.

Este procedimento abre procedência para numa análise tentar estudar o comportamento de Hendrics-Teller que rege a coexistência de estados de hidratação. É toda uma área de pesquisa.

Posteriormente, promoveu-se variações de tamanho para o comprimento B, mantendo-se fixos os valores de A e C em 500 Å. A figura 4.21 mostra os espectros da argila para essas configurações de tamanho das partículas. Percebe-se que não há grandes diferenças, de maneira geral, nos espectros. Por isso, realizou-se ampliações de certas áreas. Os picos (001) e seus múltiplos não são alterados, como era esperado, pois não houve mudanças dos tamanhos que provocassem o aumento da quantidade desses planos ou dos seus descolamentos. Há pequenas mudanças nas intensidades de determinados conjuntos de picos, como mostrado pelas figuras 4.21 (c) e (e). Essas variações são originárias de planos cristalinos que possuem a componente k dos índices de Miller (h , k e l).

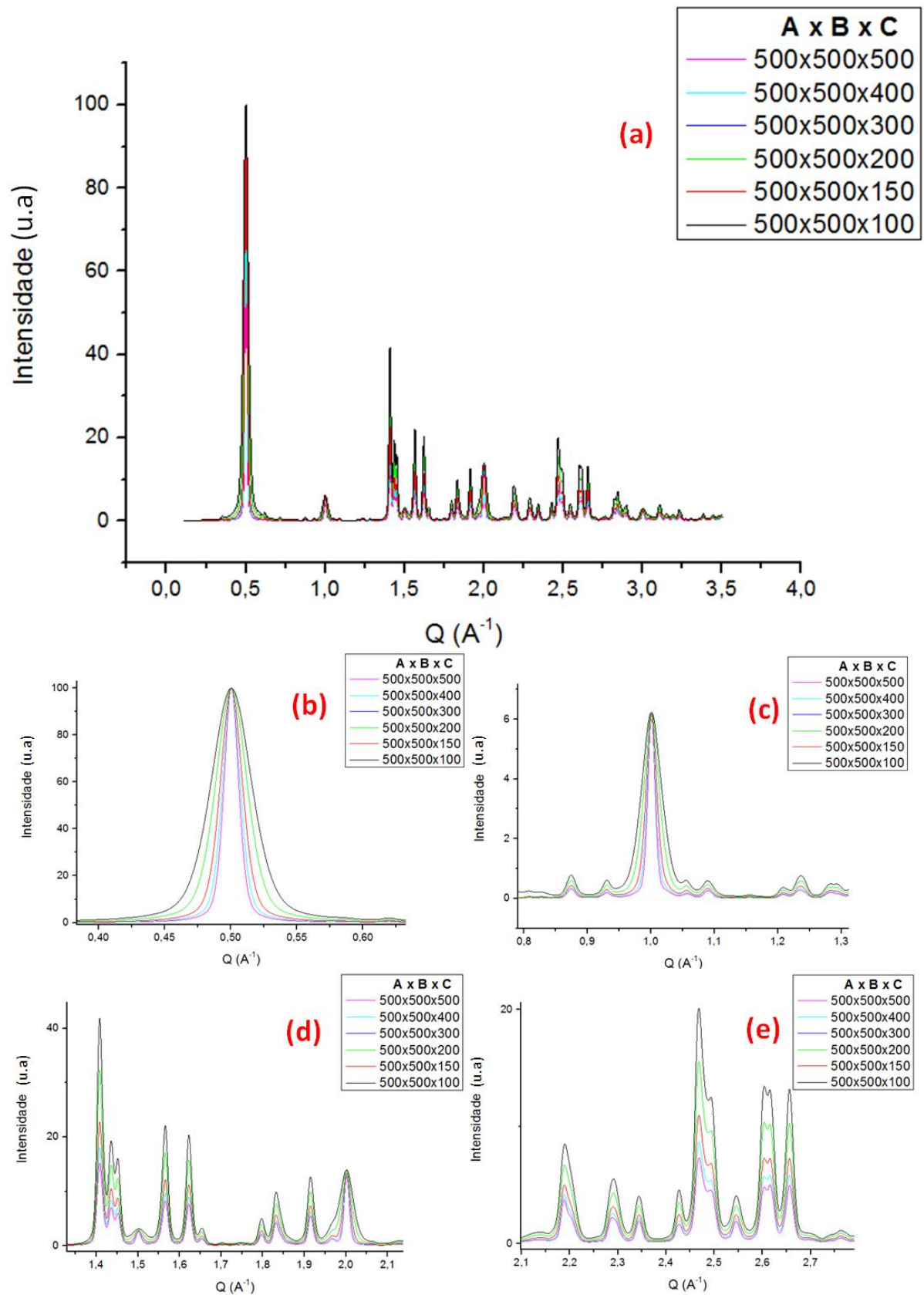


Figura 4.20 – Espectros de simulação da Na-MMT hidratada na região de 1WL com variações de tamanhos das partículas na direção do comprimento C. (a) espectros sobrepostos; (b), (c), (d) e (e) ampliações de regiões dos espectros.

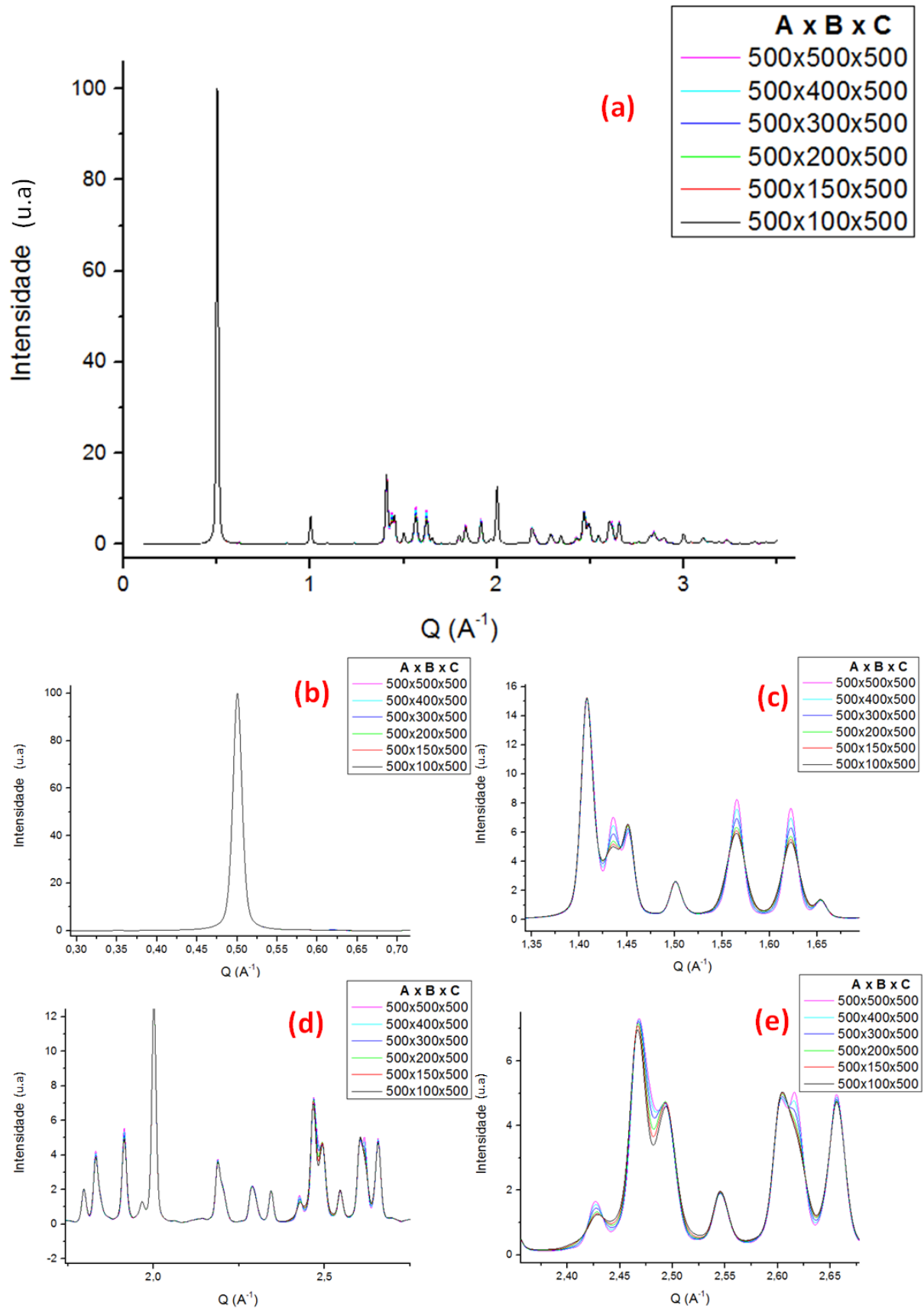


Figura 4.21 – Espectros de simulação da Na-MMT hidratada na região de 1WL com variações de tamanhos das partículas na direção do comprimento B. (a) espectros sobrepostos; (b), (c), (d) e (e) ampliações de regiões dos espectros.

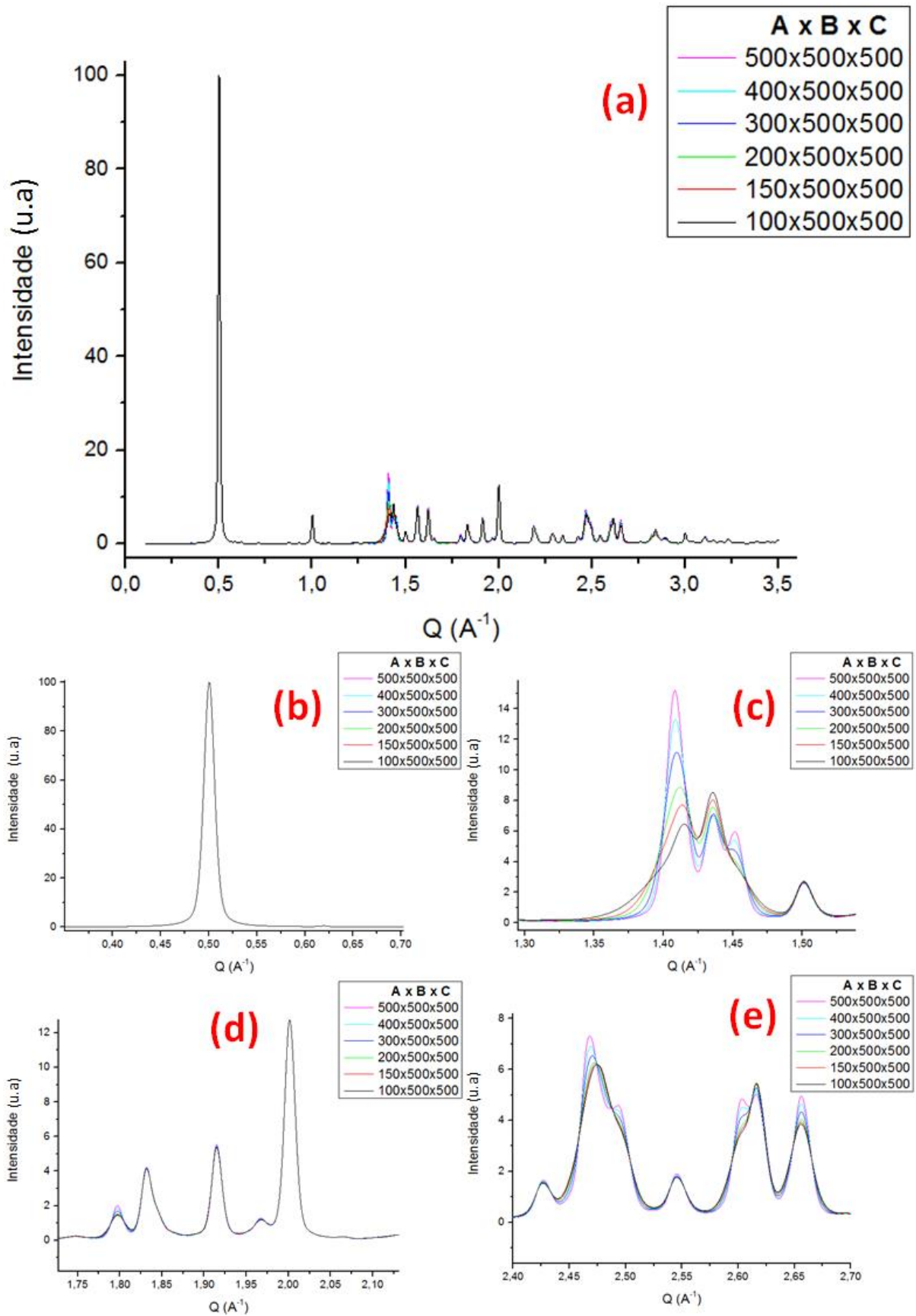


Figura 4.22 – Espectros de simulação da Na-MMT hidratada na região de 1WL com variações de tamanhos das partículas na direção do comprimento A. (a) espectros sobrepostos; (b), (c), (d) e (e) ampliações de regiões dos espectros.

Por fim, realizou-se variações de tamanho para o comprimento A, mantendo-se fixos os valores de B e C em 500 Å. A figura 4.22 mostra os espectros da argila para essas configurações de tamanho das partículas. Percebe-se, como anteriormente, que não há grandes diferenças, de maneira geral, nos espectros. O mesmo pensamento para o pico (001) e seus múltiplos, na variação dos tamanhos em B, é aplicado neste caso. Contudo, variações mais significativas foram observadas nas regiões ilustradas pelas figuras 4.22 (c) e (e). Obviamente que esse efeito nessas regiões já era esperado, por causa da observação feita nas mudanças das dimensões B das partículas. Não há razões significativas para que uma variação em B seja muito diferente de uma variação em A, por haver uma quasi-simetria nessas duas direções.

A variação na direção do preenchimento das águas é o principal objeto de pesquisa nestas argilas expansíveis, e é que se faz o tempo todo. Entretanto nas direções perpendiculares a expansão o fato de poder identificar que nas regiões de $1,35 \leq Q \leq 1,50$ e $2,40 \leq Q \leq 2,70$ é possível observar os efeitos da polidispersão, nos motivou a realizar um experimento simples, utilizando uma amostra natural de Na-MMT. A argila utilizada para a realização dos experimentos de DRX, é uma Montemorilonita natural de nome Argel-T, código S/11561/10 originária da empresa Buntech.

O objetivo foi gerar duas amostras com tamanhos diferentes partindo desta amostra original. Um procedimento simples de separação das partículas consistiu em colocar a Argel-T em solução de água destilada, agitar e deixar em repouso para um processo de decantação por um período de 24h. As partículas maiores e mais pesadas, pela força gravitacional, decantaram e se localizaram no fundo da solução, enquanto que partículas menores e mais leves permaneceram em suspensão na água. Separou-se as duas partes, as partes sobrenadante e decantada como sendo a argila em suspensão (Argila Sobrenadante) e a do fundo (Argila Decantada), respectivamente. Após a separação, cada uma das partes foi submetida a um processo de secagem por vaporização, para que se estabilizassem às condições ambientes de temperatura e umidade relativa. Cada uma das amostras foi submetida a uma DRX utilizando o difratômetro, modelo Bruker D8 FOCUS, equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å), sob as condições ambientes de temperatura e umidade.

Os espectros de raios X produzidos estão mostrados na figura 4.23. Podemos observar que há diferenças significantes nos espectros das amostras Argila Sobrenadante e Argila Decantada. Vale lembrar que ao separar a amostra em duas fases ‘sobrenadante’ e ‘decantada’, tudo que tinha tamanho pequeno suficiente para permanecer em suspensão foi selecionado e ampliada sua contribuição nos espectrogramas. Como é uma argila natural não há garantias que

os componentes da amostra Argila Sobrenadante são os mesmos da amostra Argila Decantada, só diferindo em tamanho. Mas o foco desse estudo é o efeito polidispersivo das duas amostras.

Observamos que o pico (001) é bem definido na amostra decantada, enquanto que na sobrenadante ele não é. Comportamento típico de amostras pequenas e amostras grandes, respectivamente. A amostra Argila Sobrenadante tem a largura do pico (001) muito grande (Scherrer) e sofre o efeito do fator de Polarização e de Lorentz que domina na região do pico (001) desta amostra. Esta análise, de fato, confirma que o procedimento de separação em argilas mais pesadas e argilas mais leves foi eficiente.

Partindo dos resultados da simulação, comparou-se os espectros das duas argilas nas regiões definidas pelo intervalo $1,35 \leq Q \leq 1,50$, figura 4.23 (b), e na região definida por $2,40 \leq Q \leq 2,70$, figura 4.23 (c).

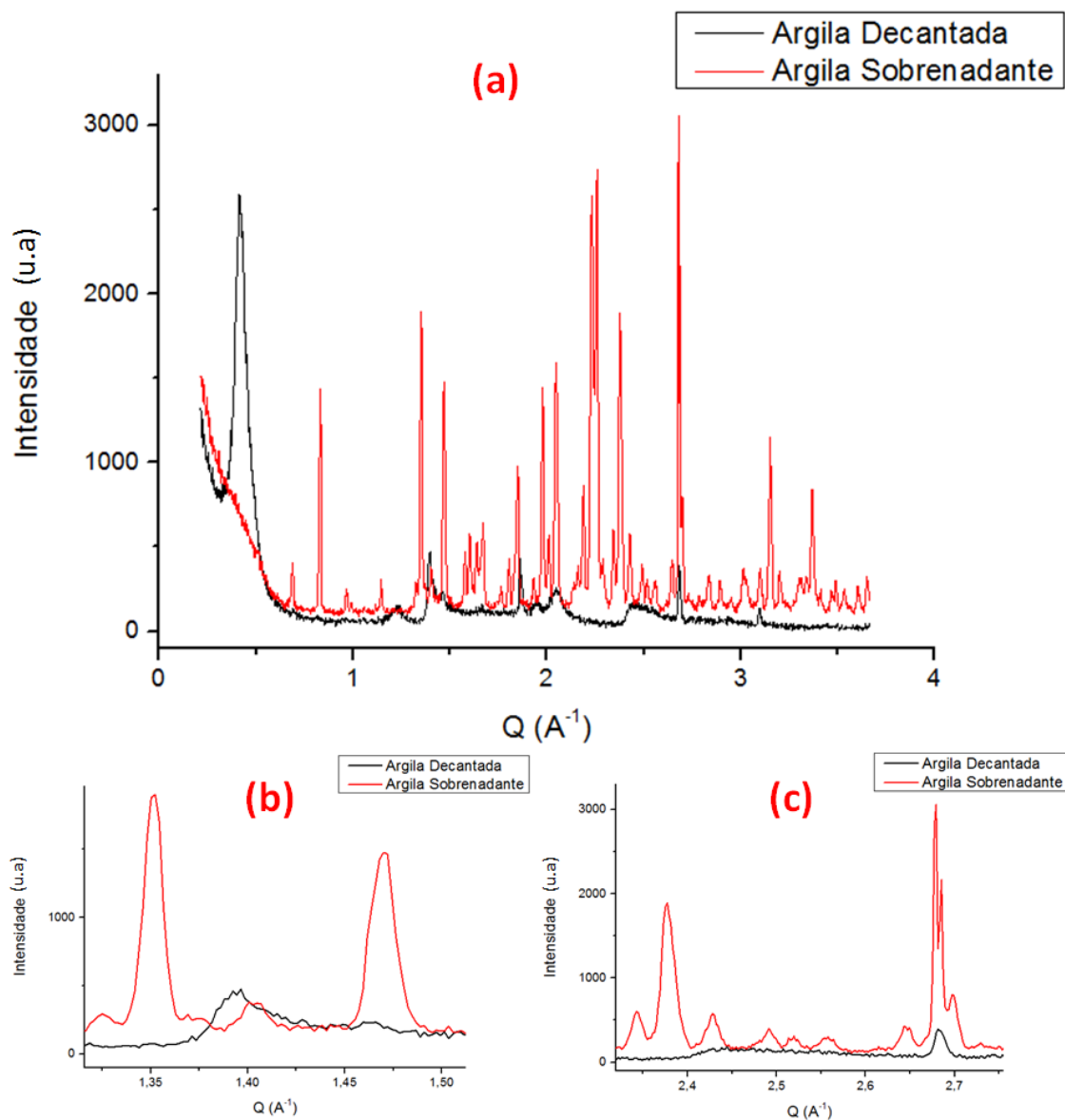


Figura 4.23 – Espectros de raios X da argila Na-MMT após o processo de separação em argila decantada e sobrenadante.

Fica claro a diferença entre os dois espectros. Observa-se que essas duas regiões possuem diferenças relacionadas à polidispersão da amostra. Contudo, não se pode ter conclusões quantitativas, mas podemos fazer algumas inferências qualitativas. Se observarmos a figura 4.22 (c) vemos no tamanho ‘A x B x C = 500 x 500 x 500’ existem dois picos pronunciados, e, à medida que se converge para ‘A x B x C = 100 x 500 x 500’ os picos se tornam bem largos, diminuem e se movem para direita. Isto é o que está acontecendo com os dados experimentais mostrados na figura 4.23 (b), realçado pelo círculo indicativo. Na região definida por $2,40 \leq Q \leq 2,70$, figura 4.23 (c), não é possível do ponto de vista experimental concluir nada, exceto que que há um amortecimento geral dos picos desta região. Isto de certa maneira é contemplado pela simulação, figura 4.22(e).

Entretanto, pode-se concluir, desta etapa, que a simulação foi eficiente em indicar as regiões onde se pode procurar pelo comportamento da polidispersão em tamanho nas direções perpendiculares ao plano de reflexão. Num processo de análise experimental deve-se considerar uma média orientacional nas direções *a* e *b*. Talvez seja necessário a introdução de uma função de distribuição. Do ponto de vista experimental a introdução de um cristal analisador, de Germânio, por exemplo, entre a amostra e o detector melhoraria enormemente a resolução das linhas (picos) permitindo a obtenção de dados quantitativamente confiáveis.

4.4 Análise do comportamento do *strain* em função dos estados de hidratação

Nessa segunda etapa, resultados experimentais do comportamento quadrático do *strain* em função dos estados de hidratação foram observados, através da análise de Williamson-Hall, para a argila sintética Fluohectorita (Fh) para os diferentes íons intercalantes Lítio e Níquel [41]. Como exemplo, a figura 4.24 relaciona o *strain* com as posições dos picos (001) dos estados de hidratação para o íon Li, o qual chamamos a argila de Lítio-Fluohectorita (Li-Fh).

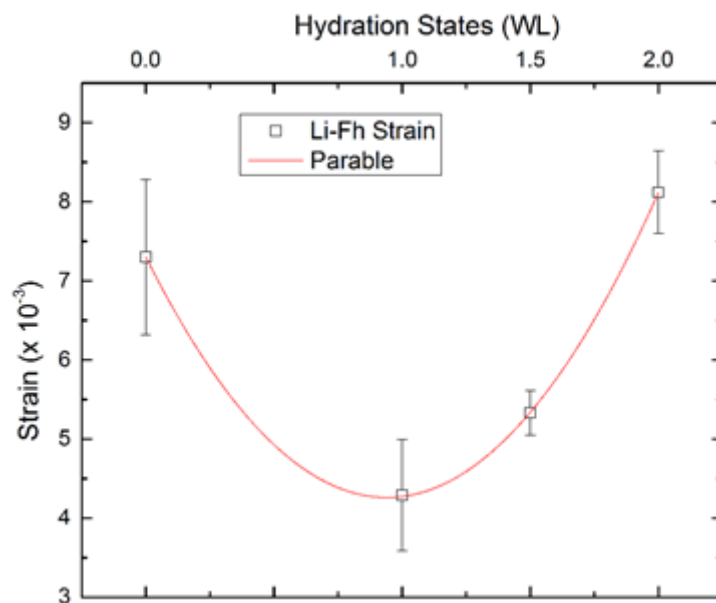


Figura 4.24 – Gráfico experimental da evolução do *strain* em função do estado de hidratação, cujos dados foram obtidos no LNLS para a Li-Fh. Trabalho associado a tese de doutorado (em andamento) de G. Grassi.

A causa física desse tipo de comportamento ainda não está explicada. Seria uma causa externa (deformidades na amostra, vacância de sítios, etc.) ou intrínseca (devido ao processo de intercalação de água)? Nesse sentido, aproveitando os dados gerados na seção 4.2, nos propusemos a verificar a influência do processo de intercalação de água no comportamento do *strain* para a Na-MMT. Procedimento semelhante ao do trabalho experimental foi realizado através da análise de Williamson-Hall, descrito na seção 2.7, a fim de obtermos o comportamento do *strain* em função dos estados de hidratação.

Com a utilização dos procedimentos da análise retromencionada, podemos observar o comportamento do *strain* em função da quantidade de água absorvida pela argila. Para isso, ajustou-se funções lineares no gráfico das larguras (DQ) vs posição dos picos (Q), procedimento de Williamson-Hall, a fim de obter o valor do *strain*. A figura 4.25 mostra alguns desses gráficos com seus respectivos ajustes lineares.

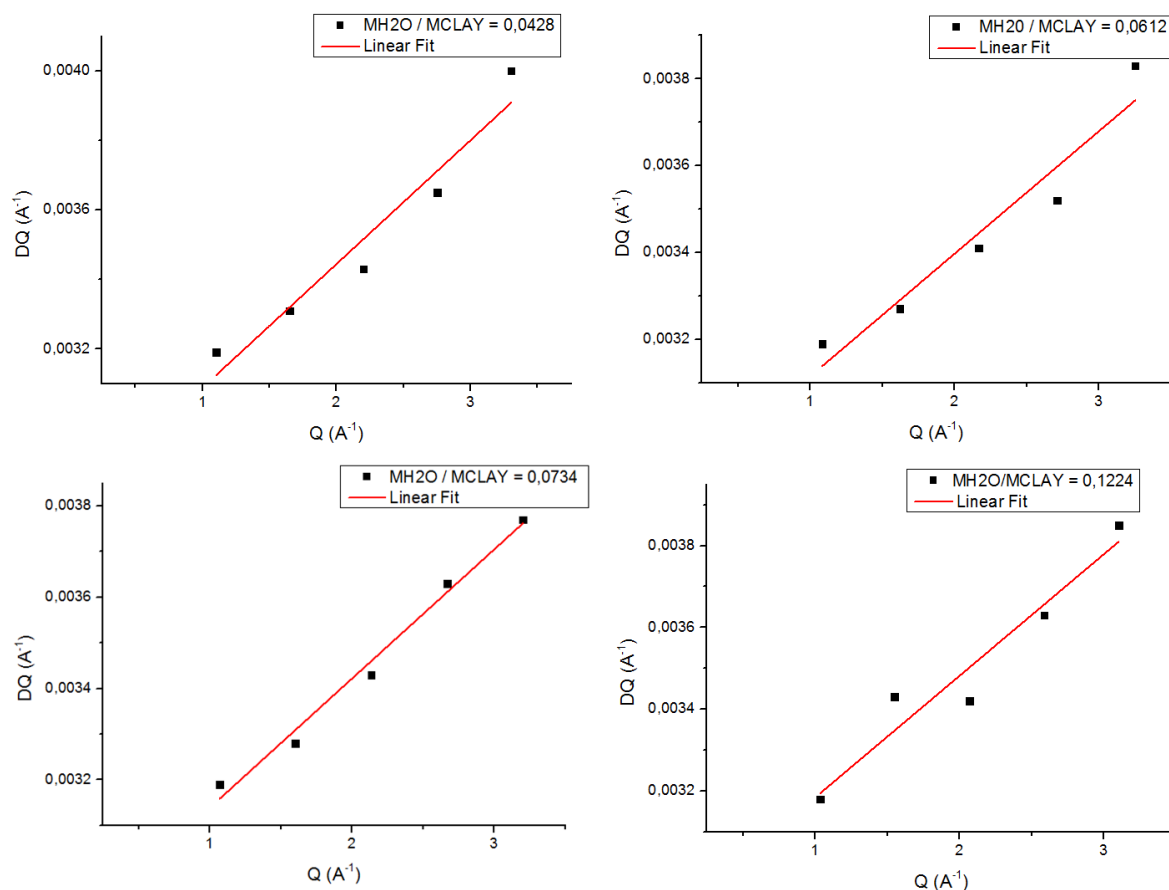


Figura 4.25 – Procedimento de análise de Williamson-Hall das larguras dos picos da Na-MMT em função da posição para algumas situações de inserções de água na argila.

Através da análise de Williamson-Hall, podemos observar a evolução do *strain* em função da quantidade de água absorvida pela argila. Com os valores obtidos para o *strain* nas várias situações de hidratação, construiu-se o gráfico 4.26. Nesta figura, pode-se perceber, de maneira qualitativa, que o *strain* é afetado pela quantidade de água absorvida pela argila. Também foi possível ajustar uma função polinomial de segundo grau aos dados obtidos.

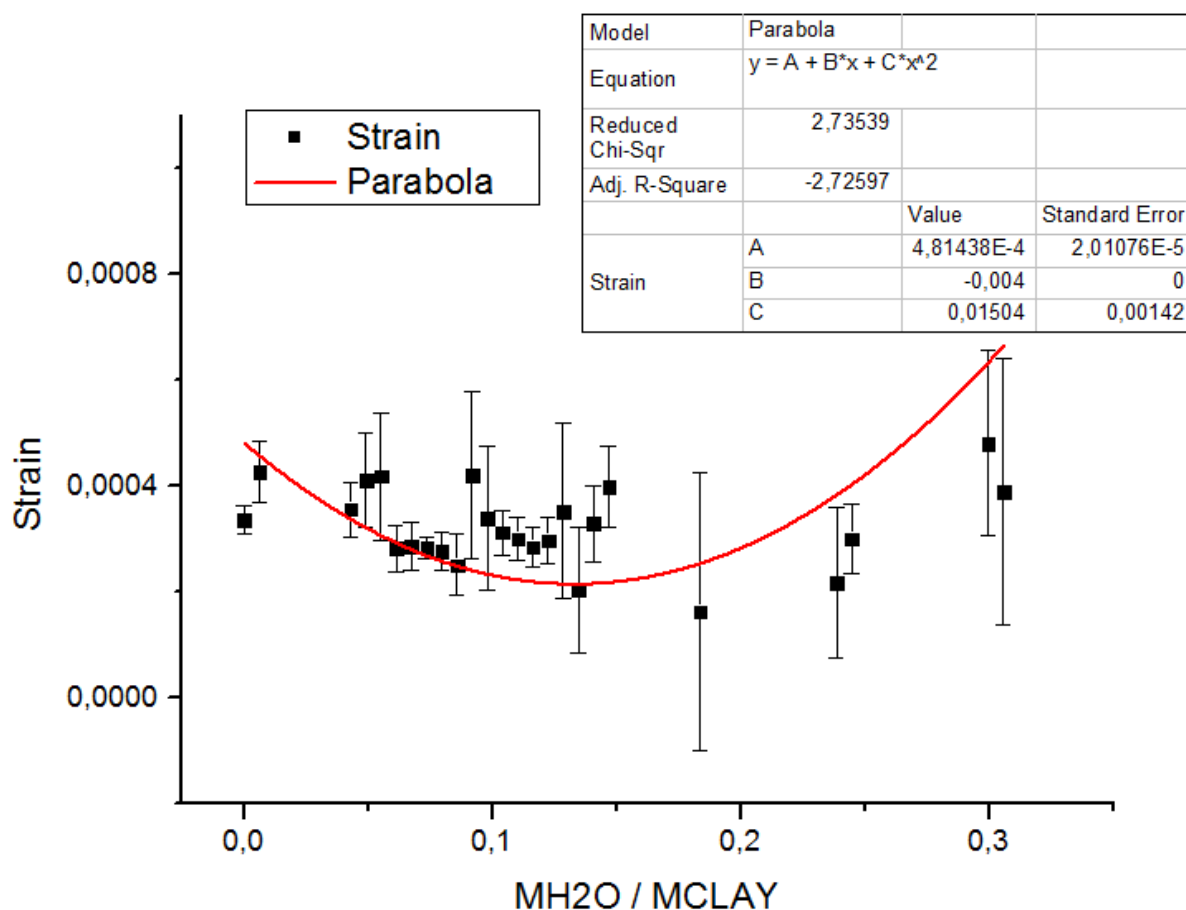


Figura 4.26 – Evolução do *strain* na Na-MMT em função da quantidade de água absorvida.

Embora os dados experimentais foram obtidos para argila Li-Fh, esta possui uma estrutura muito parecida com a Na-MMT, se diferenciando pela substituição do grupo OH pelo íon Flúor além do íon intercalante ser o Lítio e não o Sódio. Entretanto, isso nos permite, pelo menos de maneira qualitativa, concluir que é possível que haja uma contribuição intrínseca ao *strain* desse tipo de argila devido somente ao processo de intercalação de água. O quantitativo dessa análise requer que se faça experimento acima descrito com a Na-MMT ou invista na simulação para a Li-Fh.

4.5 Estudo do comportamento da distância basal para pressões abissais.

Alguns minerais argilosos são encontrados em grandes profundidades pela indústria de extração petróleo. Por exemplo, considerando camadas próximas ao Pré-Sal (8 a 10 km de profundidade), os minerais argilosos ali existentes estão submetidos a altíssimas pressões. Isso nos motivou a realizar o mesmo procedimento de simulação de intercalação descrito anteriormente para a mesma argila Na-MMT, submetendo-a à pressão de 1000 atm, com o

intuito de identificar possíveis comportamentos diferentes comparativamente às condições normais de pressão. Com os resultados desse procedimento, construiu-se o gráfico comparativo das pressões (1 e 1000 atm) representado na figura 4.27.

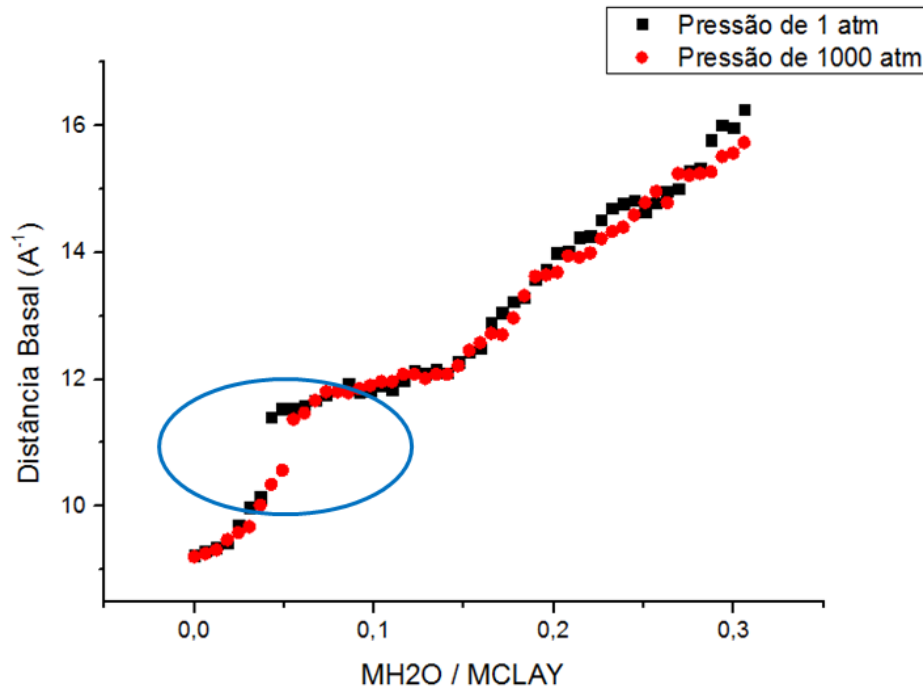


Figura 4.27 – Comparação das relações das distâncias basais da Na-MMT quando submetida a uma pressão de 1 e 1000 atm.

Pode-se observar, por este gráfico, que os comportamentos das distâncias basais são muito semelhantes em função do aumento da quantidade de água. Entretanto, ocorrem mudanças nas regiões de transição dos estados de hidratação. De maneira mais acentuada, observa-se que na região em torno de 1 WL, conforme destacado na figura, a transição ocorre para uma quantidade maior de água intercalada. Isso decorre, como esperado, da pressão existente sobre a argila. Nos estados de hidratação de mais alta ordem, esse efeito é menos acentuado.

Como trabalho futuro, pretende-se fazer uma análise detalhada, em torno das regiões de transição, considerando-se os processos de histerese, onde já se sabe experimentalmente que os pontos de transição dessas regiões mudam quando da umidificação ou secagem da amostra.

Capítulo 5 – Conclusões e Propostas Futuras

Como citado anteriormente a essência deste trabalho é a relação sinérgica simulação-experimento. Onde partindo de um desses enfoques possamos chegar a outro numa relação bidirecional. O objeto deste estudo é a argila natural expansível Montemorilonita tendo como íon intercalante o sódio, ou seja Na-MMT. Este trabalho está dividido em duas etapas distintas: Na primeira etapa, a partir das simulações dos processos de intercalação de água na argila Na-MMT, o objetivo foi gerar espectros de difração de raios X com o intuito sugerir procedimentos que permitam ao experimental direcionar seu experimento para obtenção clara de determinado resultado, por exemplo, observar a dinâmica de intercalação de água na região de 1 WL. Na segunda etapa a motivação é experimental, onde se observou que há um comportamento quadrático para o *strain* em função dos estados de hidratação para uma argila sintética semelhante à Na-MMT. Procedimento semelhante, do ponto de vista computacional, foi feito para a Na-MMT e o resultado mostra que o processo de intercalação de água pode ser responsável pela não linearidade do *strain*.

Os processos de simulação tiveram êxito em reproduzir o caráter experimental do comportamento de crescimento da argila, conforme a figura 4.5. Conseguiu-se reproduzir através desse método os estados de hidratação da Na-MMT. Pode-se observar, na mesma figura, que em determinados momentos, a transição é abrupta, como no caso de 0,03671 a 0,04283. Este comportamento também é observado experimentalmente.

No estudo do comportamento da amplitude dos picos em função do aumento da quantidade de água absorvida com o intuito de observar a *dinâmica* de intercalação de água os picos (002) e (004) são melhores candidatos para uma investigação experimental, por serem mais intensos e mais sensíveis ao processo de preenchimento de água. Também devido ao fato de terem sinais opostos para o coeficiente angular permitem aumentar a confiabilidade na análise dos dados. Também observamos que a largura de linha não se apresentou um bom candidato para este tipo de estudo.

A região definidas pelo intervalo $1,35 \leq Q \leq 1,50$ foi apontada pela simulação do espectro de raios X como sendo uma boa candidata a procurar pelo comportamento da polidispersão em tamanho, nas direções perpendiculares ao plano de reflexão. Dados experimentais de raios X feitos no IQ/UnB corroboram com esta indicação.

Identificou-se que há distinção entre o comportamento de crescimento da argila Na-MMT quando submetidas a diferentes pressões. Pressões intensas, como 1000 atm, provocam

mudanças na posição de transição da argila para o estado de hidratação de 1 WL. No entanto, não há outras características diferentes para os demais estados de hidratação.

Como propostas futuras, podemos citar:

- a) Mudar o íon intercalante para além do Na, como por exemplo Li, Ni, K, entre outros. Experimentalmente, já se possuem dados para outros íons intercalantes, a exemplo da figura 5.1. Contudo, o campo de força CLAYFF não possui parâmetros para as interações desses íons intercalantes com os demais átomos.

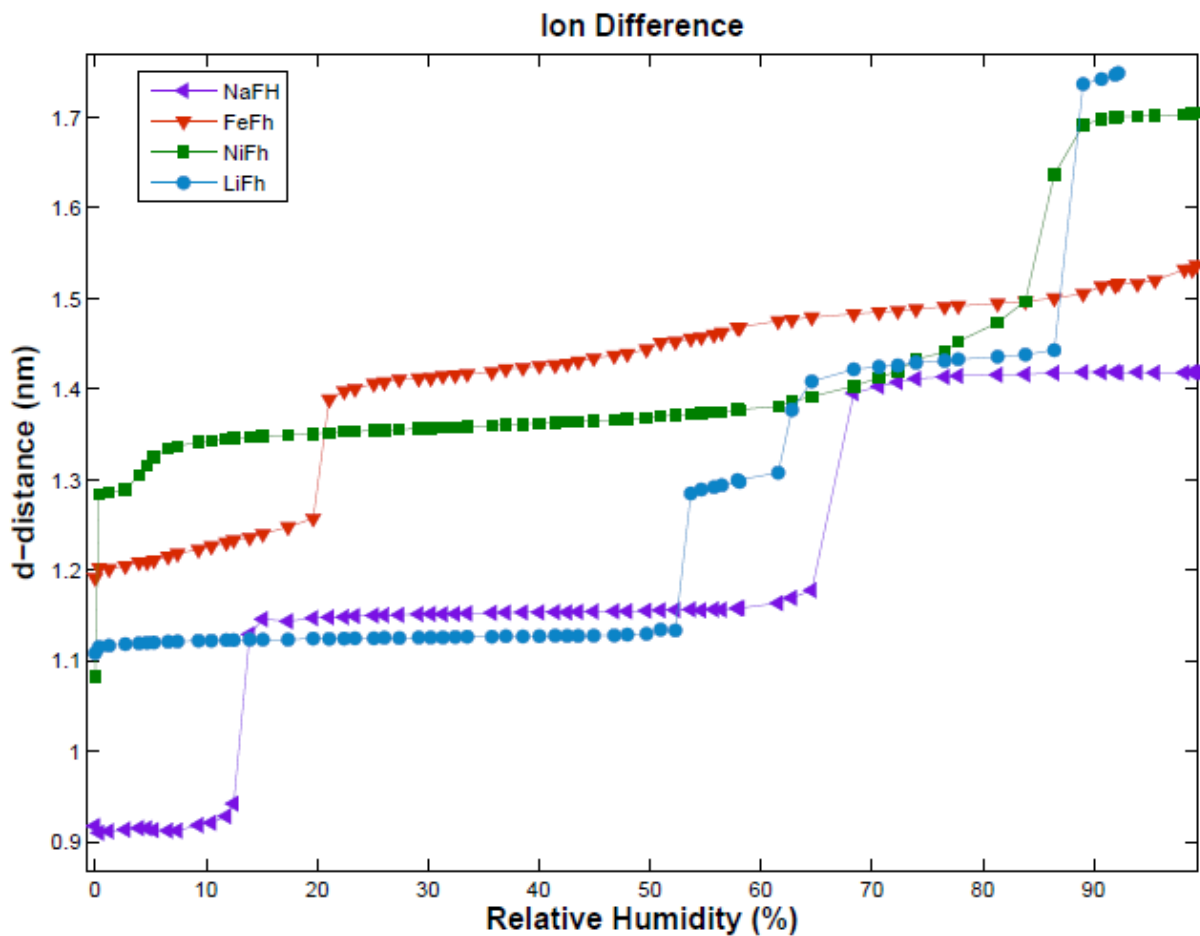


Figura 5.1 – Variações da distância basal em função da umidade relativa para a Fluohectorita com diferentes íons intercalantes (Sódio, Ferro, Níquel e Lítio). Medidas feitas na NTNU/Noruega, em março de 2013.

- b) Introduzir CO₂ e estudar os processos e captura e armazenamento em função da Temperatura e da Pressão [43], implementando os parâmetros ao campo de força CLAYFF. Do ponto de vista experimental, para esse procedimento pode-se utilizar, também, a técnica de SAXS.

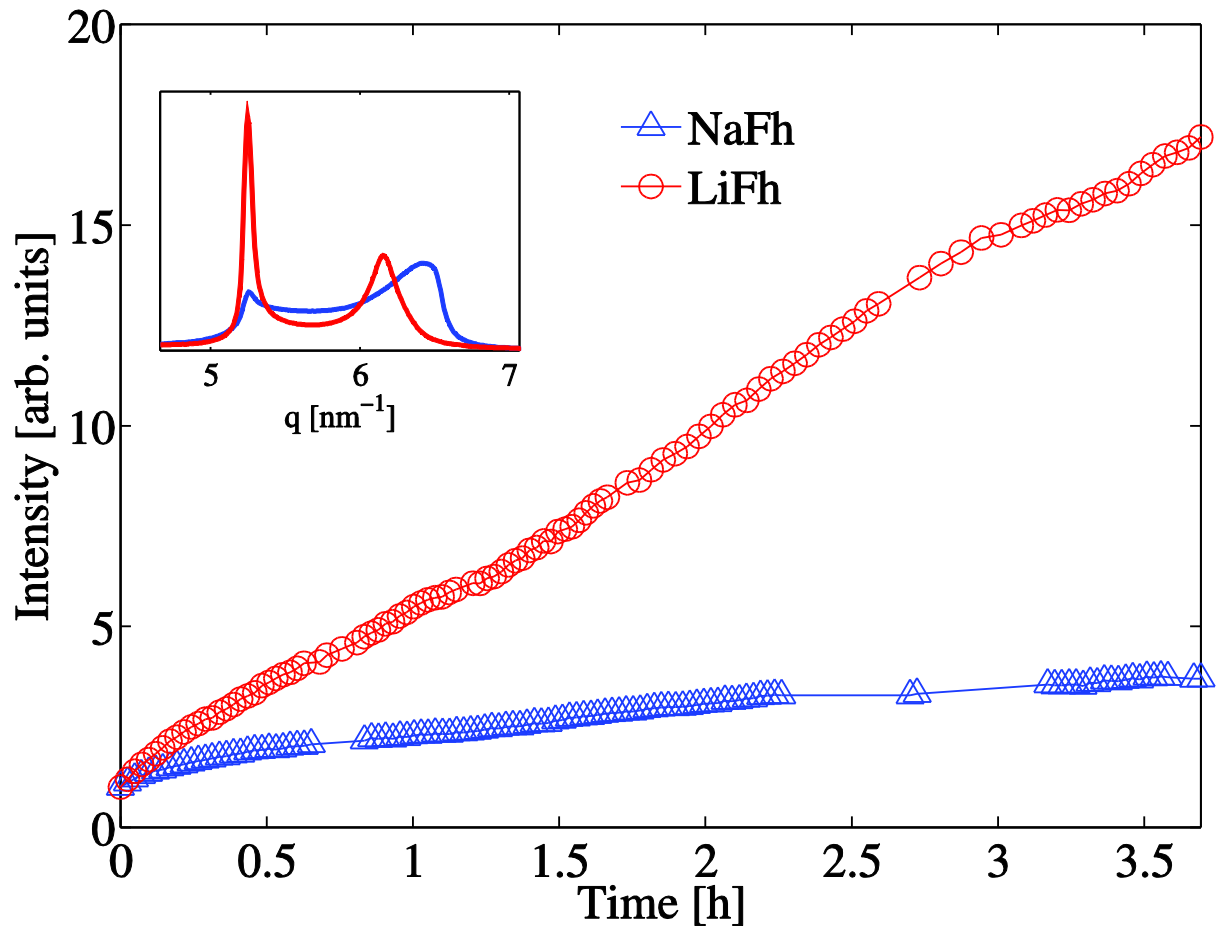


Figura 5.2 – Intensidade do pico ((001)) para a intercalação de CO_2 em função do tempo para amostras de NaFh e o LiFh (-30 °C e 20 bar) demonstrando o quanto mais rápida é a amostra de LiFh. A figura mostra que a intensidade $I(q)$ para as duas amostras após 3,5 h. (à esquerda o pico de intercalação; à direita o pico da argila que ainda não está intercalada). Medida realizada na NTNU/Noruega, dezembro de 2013.

- c) Investigar regiões de transição entre estados de hidratação, com o aumento da célula de trabalho para um tamanho suficientemente grande (supercélula) e identificar se a transição permanece discreta ou se possui um caráter contínuo.
- d) Estudar, em torno de cada região de transição, o processo de histerese em função da temperatura e da umidade, inserindo e retirando moléculas e água e observando o comportamento da argila.
- e) Estudar experimentalmente a dinâmica da intercalação concentrando-se em um pico específico. Usar detector unidimensional Mythen que cobre um intervalo de vários graus [44]. Entre os picos (002) e (004) a distância angular é da ordem de 10 graus em 2θ o que poderia ser medido simultaneamente pelo detector em questão.
- f) Estudar os efeitos da polidispersão na Na-MMT com a utilização de cristais analisadores para identificar melhor as regiões que são afetadas no espectro. Também propõe-se a

realização desse procedimento para a argila Laponita, por ser uma argila sintética, mais pura, de tamanho menor e de baixa polidispersão.

Referências Bibliográficas

- [1] Bergaya, F.; Legaly, G. **Hand-Book of Clay Science**. Elsevier, Volume 5, Second Edition;
- [2] Lacerda, Felipe Gomes. *Simulação Monte Carlo dos processos de intercalação d'água em argilas esmectitas visando aplicações no espalhamento de raios X*. Projeto Final, UnB 2011.
- [3] Diaz, F.R.; Abreu, L.D.V.; Santos, P.S. *Preparação e propriedades reológicas de argilas esmectíticas organofílicas*. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 37, Curitiba, p.988-995, 1993.
- [4] Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid*. **Nature** 171, 737-738, 1953.
- [5] Als-Nielsen, Jens; McMorrow, Des. **Elements of Modern X-ray Physics**. Wiley, UK, 2011.
- [6] Ribeiro, Luciano. *Estudo dos processos de Intercalação e Difusão de Água em Nanosilicatos Sintéticos por Espalhamento e Absorção de Raios X de Síncrotron*. Tese de Doutorado, Brasília, Instituto de Química - UnB, 2009.
- [7] Yoshimura, Elisabeth Mateus. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**, 3(1):57-67, 2009.
- [8] Heitler W. **The Quantum Theory of Radiation**. 3rd ed. New York: Dover Publication; 1953.
- [9] Michels, Leander E. *Dinâmica da Umidade no Preenchimento de Meso- e Nanoporos em Nanosilicatos Sintéticos*. Dissertação de Mestrado, Brasília, Instituto de Física - UnB, 2012.
- [10] Ashcroft, Neil W.; Mermin, N. David. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [11] da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J. and Lutnaes, S. B. Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate. **Physical Review E**, 66, 011303, 2(002).
- [12] Rapaport, D. C. **The Art of Molecular Dynamics**. Cambridge University Press, New York 2(004).
- [13] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. **J. Chem. Phys.** 31, 459 (1959); doi: 10.1063/1.1730376
- [14] Duan G., Xu D., Zhang Q., Qiang G., Cagin T., Johnson W., Goddard W. Molecular dynamics study of the binary Cu₄₆Zr₅₄ metallic glass motivated by experiments: Glass formation and atomic-level structure. **Physical Review B** 71 (2(005)) 224208.

- [15] Gómez, Camilo Andrés Casas. *Simulación Dinámica Molecular de Aleaciones Amorfas de Cu-Zr-Al*. Dissertação de Mestrado, Santiago, Ingeniería Mención Mecánica – Universidad de Chile, 2010.
- [16] Chinellato, David Dobrigkeit. *Dinâmica Molecular de Nanoosciladores Mecânicos Baseados em Nanotubos de Carbono*. Relatório parcial de Progresso, Processo Número: 12182-1, Unicamp, 2(003).
- [17] F. London (1937). The general theory of molecular forces. **Transactions of the Faraday Society** 33: 8–26
- [18] Lennard-Jones, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society** 1931, issue 5, 43, 461-482.
- [19] Skipper, N. T., Refson, K., and McConnell, J. D. C. Computer Calculation of Water-Clay Interactions Using Atomic Pair Potentials. **Clay Minerals** (1989) 23, 411-425.
- [20] Skipper, N. T., Soper, A. K., McConnell, J. D. C., and Refson, K. The Structures of Interlayer Water in a Hydrated 2:1 Clay. **Chem. Phys. Lett.** 166 (2) (1990) 141.
- [21] Skipper, N. T., Refson, and K., McConnell, J. D. C. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. **J. Chem. Phys.** 94, 7434 (1991).
- [22] Sungu Hwang, Mario Blanco, Ersan Demiralp, Tahir Cagin, and William A. Goddard, III. The MS-Q Force Field for Clay Minerals: Application to Oil Production. **Journal of Physical Chemistry B**, 2(001), 105, 4122 – 4127.
- [23] A. D. MacKerell Jr., D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack Jr., J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, and M. Karplus. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. **Journal of Physical Chemistry B**, (102):3586–3616, 1998.
- [24] Dinesh R. Katti, Steven R. Schmidt, Pijush Ghosh, and Kalpana S. Katti. Modeling the response of pyrophyllite interlayer to applied stress using steered molecular dynamics. **Clays and Clay Minerals**, 53(2):171–178, 2(005).
- [25] Wendy D. Cornell, Piotr Cieplak, Christopher I. Bayly, Ian R. Gould, Kenneth, M. Merz, David M. Ferguson, David C. Spellmeyer, Thomas Fox, James W. Caldwell, and Peter A. Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules. **Journal of American Chemical Society**, 117:5179–5197, 1995.

- [26] Cygan, Randall T., Liang, Jian-Jie and Kalinichev, Andrey G. *Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field*. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108(4):1255– 1266, 2(004).
- [27] Liu Tao, Tian Xiao-Feng, and Gao Tao Zhao Yu and. *Swelling of K^+ , Na^+ and Ca^{2+} -Montmorillonites and Hydration of Interlayer Cations: A Molecular Dynamics Simulation*. **Chinese Physics B**, 19(10):109101, 2010.
- [28] Cygan, R. T.; Romanov, V. N.; Myshakin, E. M. **Natural materials for carbon capture; Technical report SAND2010-7217**; Sandia National Laboratories: Albuquerque, New Mexico, November, 2010.
- [29] Accelrys Software, Inc. *Materials Studio Overview*. San Diego, CA. Disponível em: “<http://accelrys.com/products/datasheets/materials-studio-overview.pdf>”, [Acesso em: 06/07/2013].
- [30] Frenkel, D. & Smit, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. (Academic Press, San Diego, 1996).
- [31] Elton José Figueiredo de Carvalho. *Interação de nanotubos de carbono e cadeias de polifluoreno: Dinâmica molecular e espectroscopia*. Tese de Doutorado, São Paulo, Instituto de Física - USP, 2011.
- [32] R. M. Hockney and J. W. Eastwood, **Computer Simulation Using Particles**, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [33] L. Verlet. Computer 'Experiments' on Classical Fluids. 1. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Phys. Rev.**, 159, 98 (1967).
- [34] Allen, M. P., Tildesley, M. P. **Computer simulation of liquids**. Oxford University Press, New York, 1987.
- [35] Accelrys Software, Inc. *Sorption Datasheet*. San Diego, CA. Disponível em: <<http://accelrys.com/products/datasheets/sorption.pdf>>, Acesso em: 07/07/2013.
- [36] Accelrys Software, Inc. *Materials Studio Software 6.0*, San Diego, CA.
- [37] Accelrys Software, Inc. *Reflex Datasheet*. San Diego, CA. Disponível em: <<http://accelrys.com/products/datasheets/reflex.pdf>>, Acesso em: 07/07/2013.
- [38] S. I. Tzipursky, V. A. Drits, The Distribution of octahedral Cations in the 2:1 Layer of Dioctahedral Smectites Studied by Olique-texture Electron Diffraction. **Clay Minerals** 19 (1984) 177-193.
- [39] Toth, R; Coslanich, A; Ferrone, M.; Fermiglia, M.; Pricl, S.; Miertus, S.; Chiellini, E. Computer simulation of polypropylene/organoclay nanocomposites: characterization of atomic scale structure and prediction of binding energy. **Polymer** 45 (2(004)) 8075-8083.

- [40] Fu, M.H., Zhang, Z.Z., and Low, P.F. (1990) Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: Hysteresis. **Clays and Clay Minerals**, 38(5), 485-492, 1990.
- [41] Grassi, G. Tese de Doutorado (em andamento). UnB, Brasília, Brasil e NTNU, Trondheim, Noruega, 2012/2015.
- [42] da Fonseca, Cyntia L. S. *Utilização de Picos de Reflexões de Alta Ordem de Raios-X de Síncrotron Para o Estudo da Intercalação de Água e, Argila Sintética no Regime de Baixa Umidade Relativa*. Dissertação de Mestrado, Brasília, Instituto de Física – UnB 2014.
- [43] Michels, Leander E. Tese de Doutorado (em andamento). NTNU, Trondheim, Noruega, 2012/2015.
- [44] Dectris – Next Generation X-ray Detectors, *Mythen 1K*. Disponível em:
<<http://lnls.cnpem.br/beamlines/xafs/equipments/mythen-1k-detector-in-commissioning/>>
Acesso em: 12/08/2014.