



Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física Gleb Wataghin

André Luiz Fahl fahl@ifi.unicamp.br

Monografia

Função de Distribuição de Pares Atômicos Atomic Pair Distribution Function - PDF

Campinas-SP 2018

1- Introdução

Na busca de novos materiais ou de até mesmo de novas aplicações para materiais já há muito conhecidos faz-se necessário realizar os mais variados estudos, indo desde a investigação de suas propriedades macroscópicas até a determinação, em escala atômica, da estrutura destes materiais. A tecnologia em seu estado atual permite que se consiga fazer mudanças nas mais diferentes escalas em um material. O conhecimento das estruturas molecular e atômica é então um ponto chave para se entender e prever as propriedades físicas dos materiais. Para os materiais nos quais os átomos que o compõe estão arranjados de maneira periódica a determinação de sua estrutura pode ser feita a partir das posições e das intensidades dos picos de Bragg obtidos de dados de difração de raios-x [1].

A determinação das estruturas dos materiais utilizando difração de raios-x é uma estratégia utilizada há muito e grandes avanços estão sendo obtidos, desde a descoberta dos raios-x em 1895 por W. C. Rötgen, até a primeira fonte de radiação síncrotron por volta de 1970 [2], que foram chamados de síncrotrons de primeira geração e nos dias de hoje as fontes de luz síncrotron de 4ª geração continuarão a trazer grandes melhorias que permitirão estudos cada vez mais complexos com dados de excelente qualidade. Entretanto, nem todo material com potencial aplicação tecnológica apresenta estrutura atômica como um cristal perfeito, ou seja, não são cristais perfeitos e isto é evidenciado pelo aparecimento de uma componente difusa no padrão de difração além da presença de poucos picos de Bragg.

Quando se está interessado em se estudar propriedades relacionadas a estrutura de materiais completamente desordenados, a difração de raios-x empregada pela cristalografia tradicional falha por completo em determinar as estruturas de tais materiais. Materiais completamente desordenados tais como vidros e líquidos é frequentemente necessário se adotar uma descrição estatística para se fazer a descrição dessas estruturas[1].

2- Uma breve história

Para começar a falar sobre a técnica da função de distribuição de pares atômicos, um breve histórico de seu desenvolvimento também deve ser o começo.

Inicia-se com Debye (1915) [3] que toma a média tridimensional da intensidade espalhada por uma amostra

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{\mu\nu} b_{\mu} b_{\nu} exp[i\mathbf{q}.\mathbf{R}_{\mu\nu}]$$
 (2.1)

para obter o espalhamento esperado devido a uma amostra isotrópica como por exemplo um material amorfo ou uma amostra em pó:

$$I(q) = \sum_{\mu\nu} b_{\mu} b_{\nu} \frac{\sin(q.R_{\mu\nu})}{(q.R_{\mu\nu})}$$
 (2.2)

onde $q = 4\pi sin(\theta)/\lambda$ é o módulo do vetor transferência de momento, $R_{\mu\nu} = |\mathbf{R}_{\mu\nu}| = |\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|$ no qual $|\mathbf{R}_{\mu\nu}|$ é a posição do μ -ésimo átomo e os b's indicam o comprimento de espalhamento, se fosse utilizado raios-x eles seriam correspondentes ao fator de forma, f(q).

Foi apenas em 1927 que o formalismo das funções de correlação foi introduzido por Zernik and Prins que mostraram a famosa relação entre a função de correlação de pares de dois átomos puntuais e a função de espalhamento isotrópica média [3]

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty q[S(q) - 1] \sin(qR) dq$$
 (2.3)

Debye e Menke, mesmo com a grande dificuldade de não haver computadores de alta velocidade naquela época conseguiram aplicar esta abordagem ao estudo do mercúrio líquido. Bertram E. Warren também realizou trabalhos significativos com estes métodos em 1936 que lhe rendeu uma homenagem da Associação Americana de Cristalografia que criou o "Warren award". Warren fazia a transformada de Fourier dos dados invertendo estes dados manualmente utilizando um dispositivo chamado "Beevers-Lipson strips" [3].

Já nas décadas de 1960 e 1970 os computadores começam a ficarem mais rápidos e muito mais amplamente acessível, desta maneira a aplicação da técnica em áreas de líquidos e materiais amorfos teve um imenso crescimento neste período. Entretanto, simultaneamente ao período de grande crescimento começa-se a utilizar computadores para realizar análise de dados cristalográficos, como exemplo tem-se o desenvolvimento do refinamento Rietveld (1969) para tratar dados de difração de raios-x em amostras policristalinas. Com a cristalografia avançando na análise de dados acaba fazendo com que obter a função G(r) através da transformada de

Fourier dos dados de difração fosse desnecessário uma vez que diretamente a partir do padrão de difração pode-se obter informações como grupo espacial, simetria, tamanho da célula unitária e por fim com a análise quantitativa dos picos de Bragg pode-se começar a obter as posições atômicas na célula unitária. Pelo outro lado o PDF possuía baixa resolução causada pelas ondulações provenientes a transformada de Fourier, a analise de PDF foi uma técnica que seria empregada em última solução, ou seja, quando a cristalografia não era aplicável. Com o surgimento de oportunidades de se realizar medidas com alta intensidade, alta energia e portanto em um grande intervalo de transferência de momento percebeu-se que para um grande intervalo de transferência de momento percebeu-se que para um grande intervalo de transferência de momento as oscilações que antes atrapalhavam agora podem ser consideradas irrelevantes, essas oportunidades de medidas são devidas a fontes mais modernas de raios-x com alta energia e fontes de nêutrons.

Assim, o PDF foi reconhecido como um poderoso método para se estudar líquidos e materiais amorfos. Todavia, nos anos que se seguiram o estudo do Selênio amorfo (a-Se) teve grandes discordância entre os grupos também dedicados aos estudos do a-Se acerca de sua estrutura, e para esta solução ser resolvida um grupo do MIT se envolveu e conseguiram coletar dados de alta qualidade de PDF e utilizaram como analise de modelagem o que eles chamaram de Monte-Carlo reverso. No que se segue a melhoria das análises que utilizam PDF se deve ao aumento da capacidade de processamento dos computadores e a obtenção de dados de excelente qualidade se torna possível devidos as fontes de luz síncrotron de 3ª e de 4ª geração.

3- DE MATERIAIS TOTALMENTE SEM ORDEM AO NANOCRISTAIS

Para se ter dados de qualidade e poder então fazer uma boa análise dos dados obtidos deve minimizar as amplitude artificiais que apareciam devido a transformada de Fourier. Medir os dados experimentais sobre uma região em que a transferência de momentos q (ou seja, uma das limitações da técnica de PDF é a necessidade de uso de fontes de luz síncrotron em que o feixe de raios-x possua alta energia, tipicamente maiores que 30 a 50 keV) seja grande o suficiente faz com que o problema esteja completamente ausente.

A utilização da técnica de PDF começou a ser aplicada para se estudar, além de líquidos e materiais amorfos, desordem em materiais quase-cristalinos e também em materiais cristalinos, ou seja, agora os materiais apresentam algum tipo de ordenamento. Entretanto para se realizar estudos em sistemas mais ordenados e se obter um modelo estrutural quantitativo o alto valor de q deve ser atingido, sendo o q_{max} que esteja no intervalo de 30 - 50 Å⁻¹.

Avanços na aplicação da técnica de PDF até o início dos anos 2000, permitiu a aplicação destes métodos para se estudar materiais nano-cristalinos, ou seja, o ordenamento estrutural é observado apenas para comprimentos na escala nanométrica. A aplicação bem sucedida dos métodos de PDF aos recém chamados nano-cristais deu início a o que foi chamado de nano-cristalografia.

Além de se mostrar uma excelente ferramente para se resolver estruturas de nano-cristais publicações mais recentes indicam que a técnica de PDF pode ser utilizada também para se realizar estudos a cerca da estrutura local em escala atômica [4].

4- Aplicações recentes da Função de distribuição de pares

Como um exemplo de aplicação recente da técnica de PDF tem-se um estudo da estrutura do composto Ti_3C_2 MXene realizado utilizando a Função de Distribuição de Pares Atômicos. A estrutura que foi obtida neste estudo é mostrada na fig 4.1. O fit realizado aos dados experimentais é mostrado no lado esquerdo da mesma figura.

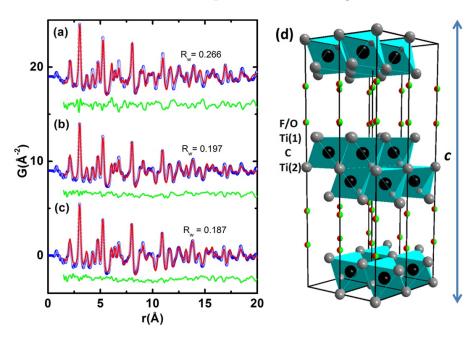


Figura 4.1: The PDF fits of (a) pristine $Ti_3C_2T_x$ (b) Na^+ , and (c) K^+ intercalated $Ti_3C_2T_x$: blue circles are the measured data, red solid lines are the calculated PDFs of the best-fit structural models, and the green solid lines offset below are difference solid lines. (d) The polyhedral representation of optimized $Ti_3C_2T_x$ structure: Ti, C, O/F atoms are in grey, black, and red and green colors. Different Ti atoms are marked with numbers for convenience. [5]

BIBLIOGRAFIA

- 1. Petkov, V. et al. Structure of nanocrystalline materials using atomic pair distribution function analysis: Study of LiMoS₂. Phys. Rev. B **265**, 1–4 (2002).
- 2. Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. *Elements of Modern X-Ray Physics* 2^a (ed. Wiley, J. & Inc., S.) (2015).
- 3. Billinge, S. J. L. The atomic pair distribution function: past and present. Z. Kristallogr. (2004).
- 4. Petkov, V., Gateshki, M., Niederberger, M. & Ren, Y. Atomic-Scale Structure of Nanocrystallin $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (x=1, 0.5, 0) by X-ray Diffraction and Atomic Pair Distribution Function Technique. *Chem. Mater* (2006).
- 5. Shi C.and Beidaghi, M., Naguib, M., Mashtalir O. Gogotsi, Y. & Billinge, S. J. L. Structure of Nanocrystalline Ti₃C₂ MXene Using Atomic Pair Distribution Function. *Phys. Rev. Lett* (2014).