

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**COMPORTAMENTO ESTRUTURAL SOB ALTAS PRESSÕES  
DE CINETOS METÁLICOS**

**Gabriela Pinto Scussiatto**

Trabalho de conclusão de curso realizado sob orientação do Prof. Altair Sória Pereira, apresentado à Comissão de Graduação em Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Porto Alegre

2011



# Agradecimentos

Este trabalho de conclusão de curso, pra mim não teve início a partir do momento em que foi feito o seu projeto. Muitas pessoas vieram contribuindo para minha formação acadêmica, desde o início da minha graduação e iniciação científica até hoje. Encontrei nessa seção de Agradecimentos a oportunidade de agradecer especialmente a algumas...

Ao Professor Altair, não somente pela competente orientação neste trabalho, mas também por ter me disponibilizado a oportunidade de sempre, a cada conversa enriquecer meu conhecimento científico com suas valiosas explicações.

À Professora Naira, não somente pelo constante incentivo ao longo dos quase três anos que estou no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, mas também pela paciência, dedicação, carinho e disponibilidade sempre. Muito obrigado por ser uma referência pra mim.

À Jadna que assim como a Professora Naira iniciou-me no universo científico, ensinando-me com muita paciência cada detalhe da execução de um trabalho experimental, principalmente, com o uso da câmara de bigornas de diamante.

Aos meus amigos de longa, média e recente data, que são poucos, mas contribuíram de alguma forma para que chegasse até este estágio na minha graduação.

E, em especial, aos meus pais Marcos e Christina e ao meu irmão Maurício, pelo apoio, confiança, paciência e compreensão. O meu muito obrigado por me ensinarem o que *verdadeiramente* importa.

# Resumo

Neste trabalho de conclusão de curso foi investigado o comportamento sob altas pressões de compostos cuja estrutura pode ser descrita pela interconexão de unidades poliedrais relativamente rígidas. Estruturas abertas, que podem ser descritas dessa forma, apresentam uma alta flexibilidade, o que pode facilitar que elas apresentem fenômenos físicos interessantes, incluindo transformações de fase estruturais, quando submetidas a condições extremas, como altas pressões e temperaturas. A possível correlação entre amorfização induzida por altas pressões e expansão térmica negativa em materiais com esse tipo de estrutura, foi objeto de estudo neste trabalho através de materiais com diferentes especificidades da estrutura de partida, a saber,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , ambos da família dos cianetos metálicos. Esses compostos foram submetidos a altas pressões com o auxílio da câmara de bigornas de diamantes e foram realizadas medidas *in situ* de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos nesse trabalho, somados aos obtidos em trabalhos realizados em paralelo, revelaram que sob pressão estes compostos apresentam a formação de uma fase amorfa ou altamente desordenada, consequência de uma decomposição cineticamente impedida. Isso confirma a correlação entre a amorfização induzida por altas pressões e a expansão térmica negativa proposta na literatura. Entretanto, foi verificado que os mecanismos físicos responsáveis por esses dois fenômenos podem ser distintos e, dependendo das especificidades da estrutura de partida dos compostos de estrutura poliedral, cada material pode perder sua ordem de longo alcance por diferentes caminhos.

# ***Abstract***

In this work we have investigated the high pressure behavior of compounds whose structure can be described by the interconnection of relatively rigid polyhedral units. This kind of structure can show a high flexibility, which can promote interesting physical phenomena, including structural phase transformations, when the compound is submitted to extreme conditions such as high pressure and high temperature. In order to investigate the possible correlation between pressure induced amorphization and negative thermal expansion in materials with polyhedral structure, we have studied the pressure behavior of two compounds of metal cyanides family, namely,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  and  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . These compounds were submitted to high pressure using a diamond anvil cell. The results obtained by in situ Fourier Transform Infrared absorption spectroscopy, along with those obtained in a parallel work, revealed the formation of a highly disordered or amorphous phase on these compounds under pressure. The formation of that phase is a consequence of a kinetically hindered decomposition. The results confirm the correlation between pressure induced amorphization and negative thermal expansion. However, they indicate that the physical mechanisms responsible for these two phenomena may be distinct, and highly dependent on specific details of the starting polyhedral structure. Each material can lose its long range ordering in a different way.

# Conteúdo

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Compostos com estrutura poliedral	3
2.2 Expansão térmica negativa em compostos com estrutura poliedral	6
2.3 Amorfização induzida por pressão em compostos com estrutura poliedral	11
2.4 Características estruturais e comportamento sob altas pressões dos compostos $\text{Zn}(\text{CN})_2$ e $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	12
2.4.1 $\text{Zn}(\text{CN})_2$	12
2.4.2 $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	14
3. Técnicas experimentais	16
3.1 Geração de altas pressões	16
3.2 Técnicas de análise	21
4. Resultados e discussão	25
4.1 Comportamento do $\text{Zn}(\text{CN})_2$ em altas pressões	25
4.2 Comportamento do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ em altas pressões	31
5. Conclusão	37
6. Bibliografia	40

# Capítulo 1

## Introdução

Compostos com uma estrutura aberta, que pode ser descrita pela interconexão de unidades estruturais poliedrais rígidas, apresentam uma alta flexibilidade estrutural, o que pode facilitar que essas estruturas se reorganizem à medida que se modificam as condições de pressão, temperatura e ambiente químico a que os compostos estão submetidos.

A flexibilidade estrutural de compostos formados por unidades poliedrais rígidas interconectadas abre a possibilidade dos mesmos apresentarem comportamentos não usuais. Como exemplo, materiais formados por esse tipo de arranjo estrutural são excelentes candidatos a apresentar amorfização induzida por pressão (AIP) e expansão térmica negativa (ETN), sendo esses dois fenômenos fortemente relacionados com a flexibilidade dessas estruturas poliedrais. Na literatura é sugerida uma origem física comum entre a ETN e a AIP [1, 2]. Um exemplo amplamente citado é o do  $ZrW_2O_8$ , um típico composto de estrutura poliedral, que apresenta ETN e AIP. Nesse material os mecanismos usados para explicar os dois fenômenos sob altas pressões têm uma origem comum: a presença de modos vibracionais de baixa energia, nos quais as unidades poliedrais são mantidas rígidas (MUR's: modos de unidades rígidas).

O problema científico básico que será explorado neste trabalho está inserido no estudo dos efeitos da aplicação de altas pressões, em particular, sobre dois cianetos metálicos:  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ . Esses compostos foram escolhidos em função de especificidades nas suas estruturas, que fazem com que, apesar de possuírem a característica comum de apresentar expansão térmica negativa, tenham uma conectividade distinta entre as unidades rígidas que definem suas estruturas. Isso faz com que esses compostos sejam excelentes candidatos para investigar a adequação e universalidade da possível correlação entre expansão térmica negativa e amorfização sob pressão. Além disso, eles permitem que se estude como essa relação pode ser afetada pelas características estruturais particulares em compostos com estrutura poliedral.

Após esta Introdução, no Capítulo 2 será apresentada uma breve revisão da literatura sobre o comportamento sob altas pressões de compostos cuja estrutura pode ser descrita pela interconexão de unidades estruturais poliedrais rígidas, bem como algumas características apresentadas por esta classe de materiais como amortização induzida por pressão e expansão térmica negativa. No final do capítulo são apresentadas, em maior detalhe, as características estruturais dos dois cianetos que foram objeto de estudo nesse trabalho. Por se tratar de uma técnica experimental bastante especializada, a câmara de bigornas de diamante, que foi o dispositivo usado para geração de altas pressões neste trabalho, merece ser descrita detalhadamente. Essa descrição será feita no Capítulo 3, juntamente com o detalhamento de alguns aspectos experimentais, referentes à preparação das amostras e ao seu acondicionamento na câmara de bigornas de diamante, bem como à medida da pressão a qual a amostra está submetida. Também será discutida, com algum detalhe, a técnica de absorção no infravermelho. Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Nesse capítulo, é feita uma divisão em subseções para cada um dos dois cianetos estudados, e nelas são apresentados e discutidos os resultados. No capítulo final são apresentadas as conclusões obtidas no decorrer deste trabalho.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão discutidos alguns aspectos gerais, relativos aos compostos cuja estrutura pode ser descrita pela interconexão de unidades estruturais poliedrais rígidas, sua definição e os efeitos esperados da aplicação de altas pressões sobre esse tipo de estrutura. Como referido na Introdução, materiais com estruturas que podem ser descritas dessa forma são excelentes candidatos para o estudo de uma possível origem comum para expansão térmica negativa (ETN) e amorfização induzida por pressão (AIP), dos fenômenos que são observados simultaneamente para muitos materiais [2, 22, 23].

Dentro deste contexto, foi desenvolvido no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados um programa de estudos acerca do comportamento estrutural sob pressão de cianetos metálicos, compostos cuja estrutura pode ser descrita pela interconexão de unidades estruturais poliedrais rígidas. Neste trabalho, em particular, foram estudados dois compostos dessa família:  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Com o propósito de investigar uma possível correlação entre os fenômenos de AIP e ETN nesse tipo material, empregou-se como base de discussão o comportamento do tungstato de zircônio em altas pressões. Diversos trabalhos publicados na última década demonstraram, consistentemente, que o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  também exhibe os fenômenos de AIP e ETN [2 – 4]. No caso desse tungstato, os dois fenômenos podem ser explicados pelo mesmo mecanismo, diferentemente do que parece ocorrer nos cianetos.

### 2.1 Compostos com estrutura poliedral

Compostos cuja estrutura pode ser descrita como redes tridimensionais com uma parcela considerável de espaços vazios, formadas pela interconexão de unidades poliedrais relativamente rígidas (*frameworks structures* – estruturas poliedrais), englobam um grande número de materiais naturais e sintéticos

importantes em Ciência dos Materiais, Química do Estado Sólido e Física da Matéria Condensada [5, 6].

Essas estruturas costumam ser, tipicamente, de três tipos: tetraedral, tetraedral-octaedral e octaedral. As estruturas tetraedrais podem ser descritas, essencialmente, como sistemas compostos por tetraedros como unidades estruturais rígidas conectados pelos vértices. Usualmente, são átomos de oxigênio que fazem a articulação entre tetraedros, como por exemplo,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{BeO}_4$  e  $\text{PO}_4$ . As estruturas tetraedrais-octaedrais são compostas por tetraedros e octaedros ligados por vértices comuns, como nos casos do tungstato de zircônio e do molibdato de escândio, que possuem respectivamente, octaedros de  $\text{ZrO}_6$  e  $\text{ScO}_6$  ligados pelos vértices com tetraedros de  $\text{WO}_4$  e  $\text{MO}_4$ . Na estrutura cristalina do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  (Figura 1), em cada tetraedro de  $\text{WO}_4$  um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho, e a existência desse tipo de átomo, conhecido como átomo terminal, resulta no não compartilhamento de um dos vértices dos tetraedros de  $\text{WO}_4$ .

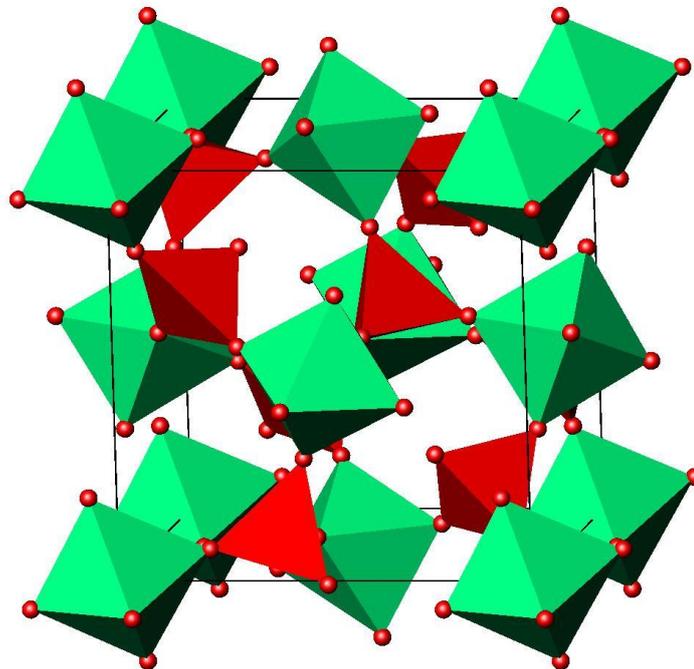


Figura 1: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . Em verde os octaedros de  $\text{ZrO}_6$  e, em vermelho, os tetraedros de  $\text{WO}_4$  com um oxigênio não compartilhado.

E por fim, as estruturas octaedrais são estruturas flexíveis, mas compostas inteiramente por octaedros interconectados, baseadas no compartilhamento de

vértices, sem elementos tetraedrais, como ocorre no caso das perovskitas, representadas na Figura 2.

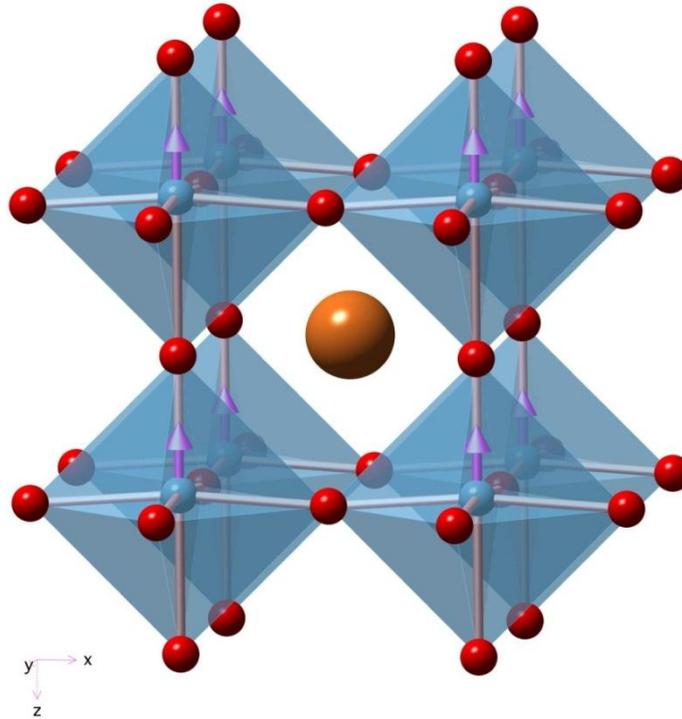


Figura 2: Estrutura do composto titanato de bário,  $BaTiO_3$ , tipo perovskita representada por octaedros de  $TiO_6$  e um átomo de Ba no interior da cavidade formada pela interconexão das unidades poliedrais [7].

O interesse no estudo de compostos com estruturas que podem ser descritas pela interconexão de unidades poliedrais irá se concentrar nos efeitos provenientes da aplicação de altas pressões sobre esse tipo de estrutura. As condições de equilíbrio termodinâmico estável [8] determinam que a aplicação de altas pressões, necessariamente ocasione a diminuição de volume de uma dada fase. Caso forem induzidas transições, sejam elas para fases cristalinas ou amorfas, necessariamente elas serão para estruturas mais densas tendo como força motriz a redução do volume total do sistema. Uma característica dos compostos de estrutura formada pela interconexão de unidades poliedrais rígidas é sua relativa flexibilidade, permitindo que ocorram rearranjos estruturais, mesmo quando esses compostos são submetidos a pressões moderadas. Nessas estruturas poliedrais, a força de ligação dentro dos poliedros é muito mais forte do que a força de ligação relativa entre eles. Muitas das propriedades particulares apresentadas por esses materiais, quando submetidos a altas pressões e altas temperaturas, vêm desse fato. Nesse tipo de

estrutura, mudanças no volume podem ser consequência da rotação relativa dessas unidades poliedrais, sem alteração no comprimento da ligação entre os cátions e ânions que formam o poliedro “rígido”. O custo energético para que dois tetraedros conectados pelos vértices girem um em relação ao outro, por exemplo, é menor do que o necessário para distorcer um tetraedro individual.

O modelo de unidades rígidas é usualmente empregado para descrever o comportamento estrutural desses compostos. O ponto fundamental desse modelo é associar modos vibracionais de baixa energia com uma deformação na estrutura, que envolve o movimento das unidades poliedrais, sem envolver a distorção das mesmas. Essas vibrações, conhecidas como modos de unidades rígidas (MURs), podem atuar como modos macios para transições de fase. Apesar de nem todos os compostos com estrutura poliedral flexível possuírem esses modos de unidades rígidas [6, 9], um dos principais triunfos do modelo de modos de unidades rígidas é a explicação do comportamento térmico anômalo em compostos desse tipo, como será discutido a seguir.

## **2.2 Expansão térmica negativa em compostos com estrutura poliedral**

Expansão térmica é o termo usado para o aumento dimensional de um material ocasionado pelo aumento de sua temperatura. A expansão de materiais com o aumento da temperatura pode ser explicada pelo aumento da distância média entre seus elementos constituintes que vibram com maior amplitude em altas temperaturas [8]. Isto pode ser demonstrado a partir do gráfico de energia potencial contra o comprimento de ligação, o potencial de Lennard-Jones [10].

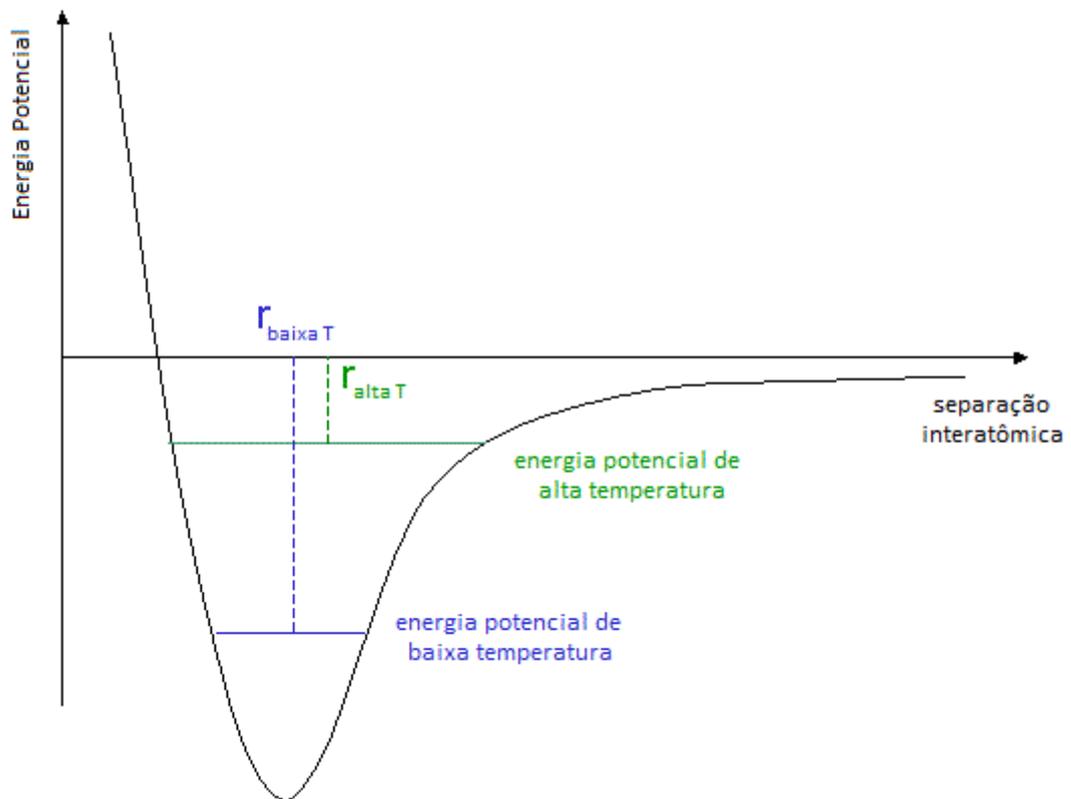


Figura 3: Energia potencial em função da distância interatômica Adaptado de [11].

À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica disponível para a expansão do material também aumenta, assim a energia vibracional média das ligações aumenta. Como consequência da forma assimétrica do gráfico (não harmonicidade do potencial de interação), este aumento da energia vai provocar um aumento no comprimento médio da ligação. Em circunstâncias usuais, isso fará com que o material se expanda.

Se a curva de energia potencial fosse simétrica, como ilustrado na Figura 4, não existiria qualquer variação líquida na separação interatômica, sendo assim, não haveria qualquer expansão térmica. O grau de assimetria depende da interação entre os átomos: quanto mais forte a ligação, mais simétrico é o potencial [12].

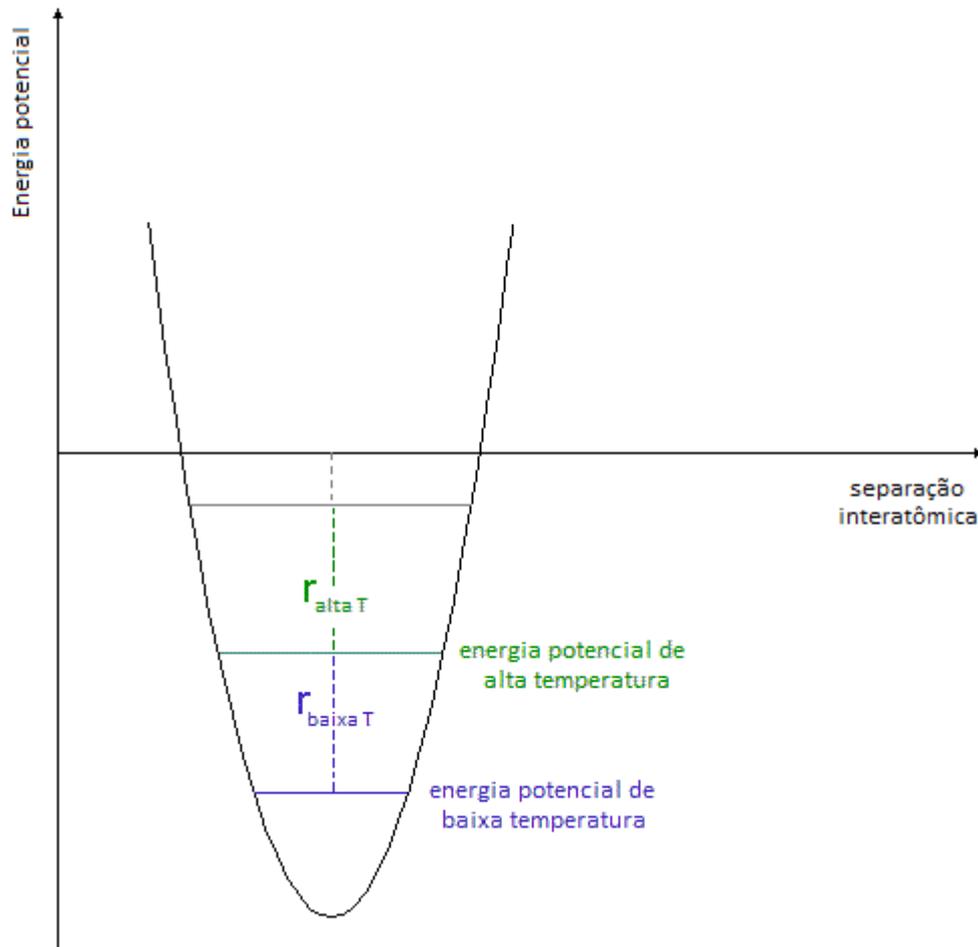


Figura 4: Energia potencial em função da distância interatômica para um potencial simétrico.

A expansão térmica de um material não precisa ser isotrópica. Por exemplo, o grafite, que apresenta uma estrutura de camadas, tem expansão térmica anisotrópica. Ao longo das camadas as ligações são covalentes C – C (ligações fortes) e o coeficiente de expansão térmica é pequeno ( $1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Entre as camadas as ligações são de van Der Waals (ligações fracas) e o coeficiente de expansão térmica é, conseqüentemente, bem maior ( $27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [13].

A expansão térmica de materiais policristalinos isotrópicos é habitualmente expressa por meio do coeficiente linear de expansão médio ( $\alpha$ ) definido como [8]

$$\alpha \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

sendo  $L$  a dimensão linear da amostra ao longo de dada direção e  $T$  a temperatura.

A maioria dos materiais apresenta expansão térmica positiva, ou seja,  $\alpha > 0$ . Porém, um valor de  $\alpha < 0$  não viola nenhuma condição de estabilidade termodinâmica, e alguns materiais apresentam a característica anômala de se contrair em uma ou mais direções quando aquecidos.

Os mecanismos propostos para a explicação do fenômeno da expansão térmica negativa (ETN) ainda são motivo de muitos estudos na comunidade científica. Materiais óxidos com estruturas poliedrais, como as descritas na seção anterior, que apresentam um alto coeficiente de expansão térmica negativo, têm despertado um particular interesse nos últimos anos, em especial o  $ZrW_2O_8$ . A existência de um átomo terminal, como já mencionado anteriormente, confere à estrutura do  $ZrW_2O_8$  um elevado grau de flexibilidade, e essa parece ser a chave para o entendimento de sua expansão térmica negativa [14]. O modelo proposto para explicar a ETN nesse composto envolve modos de unidades rígidas (MURs) [4, 14]. Para este tipo de material, é amplamente aceito que o mecanismo que explica a expansão térmica negativa envolva a vibração transversal do átomo de oxigênio na ligação Metal – Oxigênio – Metal, que corresponde à interconexão das unidades poliedrais que formam a estrutura (Figura 5 (a)). Com o aumento na amplitude de vibração, ocorre a diminuição na distância média entre os íons metálicos que ficam no centro das unidades poliedrais [15, 16].

Em outros materiais com estrutura poliedral, recentemente foi descoberto o comportamento de expansão térmica negativa, como no caso do  $Zn(CN)_2$ . Esses compostos também apresentam estruturas baseadas no modelo de poliedros interconectados. No cianeto de zinco, que foi estudado neste trabalho, a ligação entre os metais é feita por dois átomos (Metal – C  $\equiv$  N – Metal), ao contrário da estrutura do  $ZrW_2O_8$ . No caso dos materiais compostos por ligações com cianetos, por analogia ao que acontece com os ligados por apenas um átomo, foi proposto que com o aumento da temperatura pode haver um movimento correlacionado dos átomos ligantes que leva a diminuição da distância entre os metais. No entanto, agora isso poderia envolver a vibração dos átomos ligantes na mesma direção, ou em direções opostas, como mostra a Figura 5 (b).

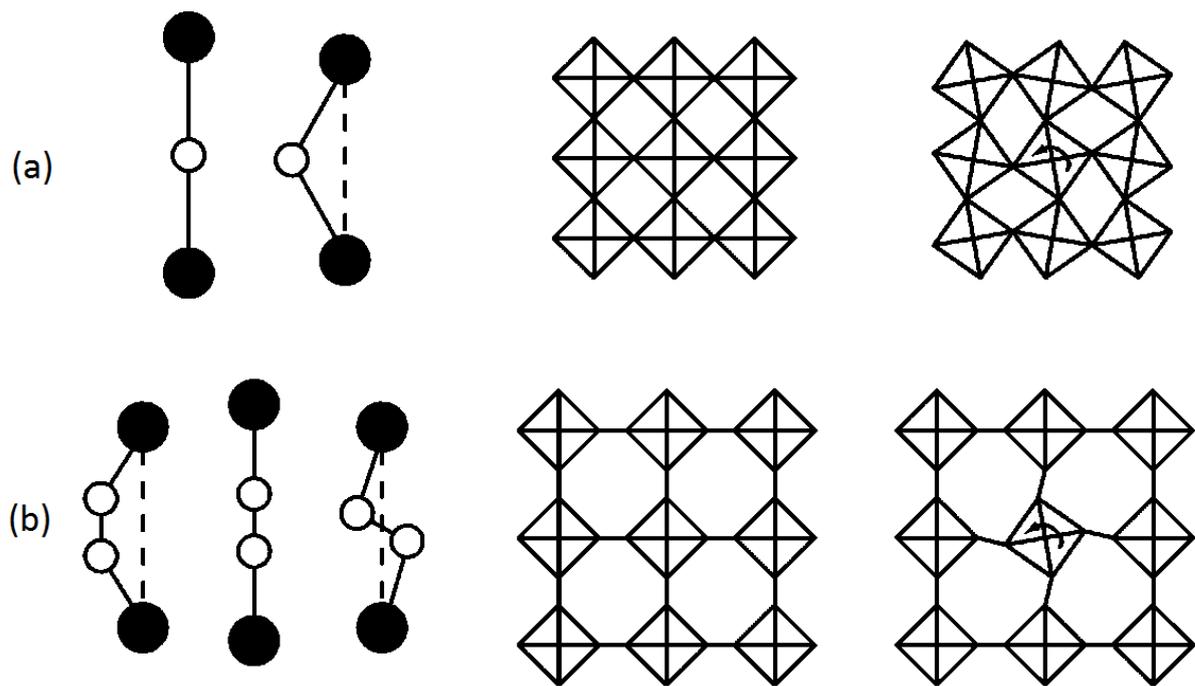


Figura 5: Representação dos possíveis modos vibracionais responsáveis pelo comportamento de expansão térmica negativa em estruturas contendo (a) ligações com um único átomo e (b) com dois átomos. Círculos pretos representando os metais e círculos abertos representando os átomos ligantes [16].

Materiais que possuem estrutura poliedral podem apresentar modos de unidades rígidas de baixa energia, como já mencionado. Esses modos, em geral, dominam o comportamento dinâmico dos materiais em que eles ocorrem. No caso da expansão térmica negativa, essa característica é encontrada com frequência em materiais que comportam modos de unidades rígidas que envolvam movimentos vibracionais, como os descritos acima para estruturas poliedrais conectadas por um ou dois átomos.

No caso dos cianetos, a flexibilidade adicional, por haver uma dupla de átomos ao invés de um átomo simples na ligação entre os metais, além de aumentar o número de modos que poderiam levar a uma expansão térmica anômala, pode dar origem também a comportamentos não usuais sob efeito de pressão.

## 2.3 Amorfização induzida por pressão em compostos com estrutura poliedral

Materiais submetidos a altas pressões frequentemente apresentam propriedades distintas daquelas observadas à pressão ambiente. A amorfização induzida por altas pressões (AIP), por exemplo, não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diferentes estruturas cristalinas. Fases sem ordem de longo alcance podem ser produzidas durante a compressão ou descompressão [17].

A análise da amorfização induzida por pressão pode ser feita em termos de modelos termodinâmicos ou pela proposta de mecanismos estruturais [18]. Para explicar o fenômeno de AIP, muitas vezes essas abordagens são aplicadas simultaneamente.

Termodinamicamente, a fase amorfa produzida em altas pressões é comumente considerada uma fase metaestável intermediária a duas formas cristalinas, resultado de uma transição cineticamente impedida entre as fases cristalinas [19]. A AIP ocorreria se a barreira energética para a transformação de materiais cristalinos de baixa densidade em fases amorfas fosse menor do que para a transformação para fases cristalinas de alta densidade [1, 17, 20].

Por sua vez, os mecanismos estruturais propostos na literatura para descrever a amorfização induzida por pressão são inúmeros, em virtude da grande gama de materiais que exibem o fenômeno. Entre os muitos fatores considerados como uma possível origem para a AIP, vínculos espaciais, relativos ao arranjo dos átomos no espaço, que impedem a formação de fases cristalinas de alta densidade e um empacotamento aleatório de unidades poliedrais rígidas, resultando em uma estrutura desordenada, são amplamente considerados na literatura [17]. No caso de compostos com estrutura poliedral, o congelamento dos modos vibracionais de baixa energia, associados à ETN, é outro modelo de particular importância.

O modelo de congelamento de MURs foi proposto a partir de uma série de trabalhos publicados na última década, que demonstraram, consistentemente, que o  $ZrW_2O_8$  exibe, além do fenômeno de ETN, o fenômeno de AIP [2]. Quando a frequência de um único modo vibracional de baixa energia tende a zero (modo macio), surge uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. Por outro lado, quando um grande número de modos de vibração (ou, em outros termos, quando uma porção de um ramo vibracional) amacia

simultaneamente, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada [21]. Em alguns casos, um grande número de modos de unidades rígidas poderia amaciar em altas pressões, levando à formação de um estado orientacionalmente desordenado [2]. Com o aumento da pressão pode ocorrer a formação de novas ligações, “congelando” esse estado orientacionalmente desordenado, o que levaria à retenção metaestável da fase amorfa à pressão ambiente. Dessa forma, os fenômenos de ETN e AIP possuiriam uma origem comum: os modos de unidades rígidas que seriam os responsáveis pela ETN e pelo desordenamento da estrutura cristalina em altas pressões.

Outro modelo proposto para explicar a AIP do  $ZrW_2O_8$  propõe que esse fenômeno resulta de uma decomposição cineticamente impedida para formas de óxidos mais simples e mais densos,  $ZrO_2$  e  $WO_3$  [24 – 26]. A condição necessária para que seja induzida uma decomposição em altas pressões é que o volume total das fases obtidas deva ser menor do que o da fase de partida [26].

De acordo com o que foi mencionado na Introdução, neste trabalho foi realizado um estudo experimental sobre o comportamento em alta pressão de dois compostos da família dos cianetos metálicos:  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ . Os resultados obtidos para esses dois compostos, comparados e complementados com os resultados obtidos para outros cianetos e/ou com o uso de outras técnicas de análise realizadas em trabalhos feitos em paralelo [27], serão discutidos à luz dos modelos propostos na literatura para o fenômeno de AIP.

## **2.4 Características estruturais e comportamento sob altas pressões dos compostos $Zn(CN)_2$ e $Ag_3[Co(CN)_6]$**

### **2.4.1 $Zn(CN)_2$**

Um dos compostos investigados neste trabalho é o cianeto de zinco,  $Zn(CN)_2$ . A estrutura desse material também pode ser descrita pela interconexão de unidades poliedrais rígidas. Esse material tem despertado interesse na comunidade científica devido ao seu coeficiente de expansão térmica negativo. O  $\alpha$  do cianeto de zinco é aproximadamente igual ao dobro do reportado para o  $ZrW_2O_8$  [16]:

Tabela 1

Comportamento da expansão térmica do cianeto de zinco e do tungstato de zircônio.

Composto	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	T(K)
Zn(CN) <sub>2</sub>	-16,9	25 - 375
ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-9,1	0,4 - 430

A estrutura do Zn(CN)<sub>2</sub> consiste em duas cadeias tridimensionais tetraedrais interpenetradas compostas de ligações Zn – C ≡ N – Zn. Este material possui duas prováveis estruturas cúbicas, uma ordenada e a outra desordenada. Na estrutura ordenada os íons C e N, situados ao longo da diagonal, são ordenados de maneira alternada, na forma de tetraedros ZnC<sub>4</sub> e ZnN<sub>4</sub>. Na estrutura desordenada C e N podem ocupar o mesmo sítio correspondente ao vértice dos tetraedros, com a mesma probabilidade. Uma representação esquemática da estrutura desordenada do Zn(CN)<sub>2</sub> está mostrada na Figura 6.

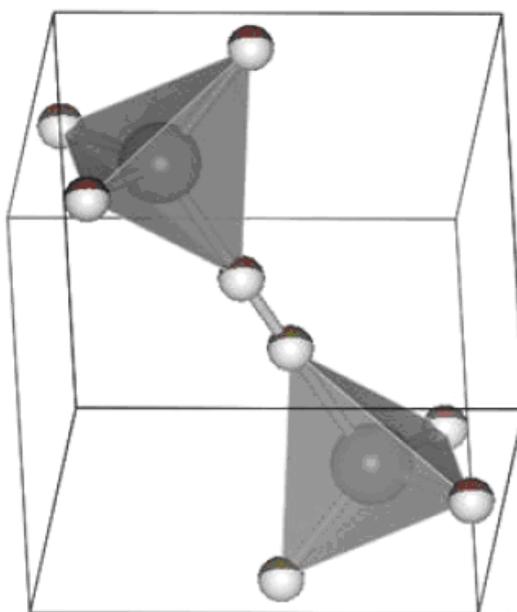


Figura 6: *Estrutura desordenada do Zn(CN)<sub>2</sub>. Os vértices de cada tetraedro são ocupados pelos átomos de carbono e nitrogênio em igual probabilidade [26].*

Análises estruturais indicam que com o aumento da temperatura ocorre aumento na amplitude de vibração transversal da ligação C ≡ N, ocasionando assim a expansão térmica negativa [28]. De acordo com a topologia da estrutura do cianeto

de zinco, argumenta-se que este material suporta um grande número de modos de unidades rígidas de baixa energia, que contribuem para sua ETN, como já foi mencionado anteriormente [16].

H. K. Poswal *et al* [29] estudaram  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  sob condições de pressão hidrostáticas e não-hidrostáticas identificando um processo de amorfização. Para estudos sob condições hidrostáticas, usaram como meio transmissor de pressão metanol:etanol:água (16:3:1). Com o auxílio de medidas de difração de raios X identificaram que o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  mantém sua estrutura cúbica até  $\sim 1$  GPa. Com o aumento da pressão, acima de 1 GPa, surgiram novos picos de difração, o que indica uma nova fase de alta pressão, identificada como sendo ortorrômbica. Em  $\sim 2,5$  GPa os padrões de difração sugeriram que a estrutura evoluiu para outra fase, indexada como uma fase cúbica II com um parâmetro de rede maior que o da fase cúbica anterior. Em  $\sim 11$  GPa os autores identificaram uma transformação para uma fase amorfa, a partir das alterações nos padrões de difração de raios X. Aumentando a pressão até  $\sim 14$  GPa, a fim de investigar se essa fase amorfa evoluiria para uma nova fase cristalina, nenhuma outra fase pode ser identificada. No alívio da pressão o padrão de difração não apresentou o reaparecimento da estrutura cristalina, o que estabeleceria uma AIP irreversível no  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ .

No presente trabalho, a principal ênfase no estudo do cianeto de zinco sob pressão foi na confirmação da formação de uma fase amorfa e na investigação dos mecanismos de deformação estrutural. Os argumentos para tal foram baseados na análise de espectros de FTIR em conjunto com os resultados obtidos através de outras técnicas de análise em trabalhos realizados em paralelo [27].

#### **2.4.2 $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$**

Recentemente, foi referido que o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , outro cianeto com estrutura formada pela interconexão de poliedros rígidos de interesse neste trabalho, apresenta um comportamento altamente não usual de expansão térmica. Quando aquecido, a rede cristalina deste material se expande fortemente ao longo dos eixos *a* e *b*, enquanto contrai da mesma forma no eixo *c*. Os pesquisadores que descobriram essa característica designaram a mesma como expansão térmica positiva e negativa “colossal”. O valor absoluto do coeficiente de expansão térmica é

praticamente o mesmo nos dois sentidos:  $\alpha_a = 132 \times 10^{-6} K^{-1}$  e  $\alpha_c = 130 \times 10^{-6} K^{-1}$  [16, 30] e para a maioria dos materiais, a expansão térmica uniaxial é inferior a  $20 \times 10^{-6} K^{-1}$ . Assim, o comportamento apresentado pelo  $Ag_3[Co(CN)_6]$  é mesmo não usual.

O comportamento excepcional do  $Ag_3[Co(CN)_6]$  parece estar intimamente relacionado com a flexibilidade e anisotropia da sua estrutura, que é formada por ligações  $Co - CN - Ag - CN - Co$ . A estrutura cristalina consiste em camadas de íons de  $Ag^+$  e unidades octaédricas  $[Co(CN)_6]^{3-}$ , conforme representado na Figura 7 [30, 31].

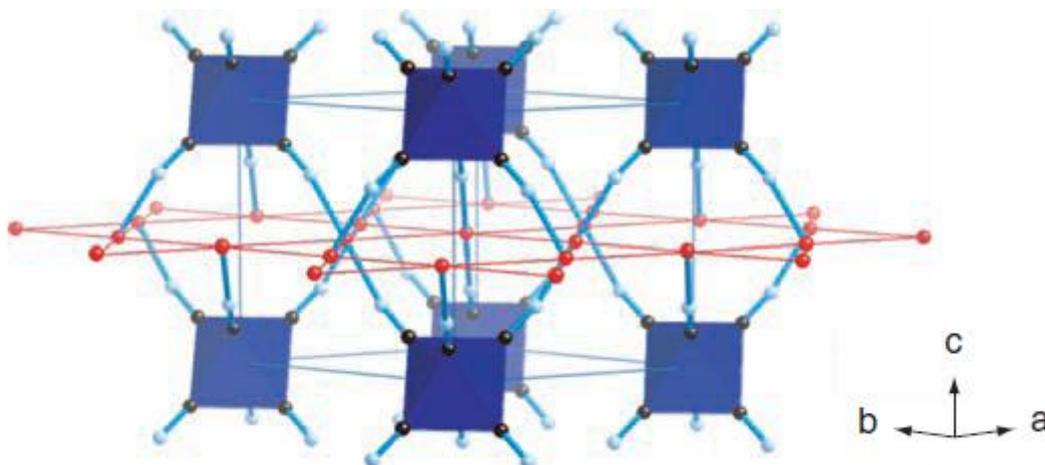


Figura 7: Representação da estrutura cristalina do  $Ag_3[Co(CN)_6]$  estrutura trigonal que consiste de camadas de octaedros de  $CoC_6$  e os íons  $Ag^+$  (em vermelho), ligados aos octaedros através do átomo de nitrogênio.

O  $Ag_3[Co(CN)_6]$  exibe, além da grande anisotropia de expansão térmica, uma compressibilidade linear negativa na direção  $c$ , com grande valor absoluto. Ou seja, o material exibe expansão em uma direção específica com o aumento da pressão hidrostática à temperatura ambiente [32].

No presente trabalho, assim como para o  $Zn(CN)_2$ , no  $Ag_3[Co(CN)_6]$  foi investigado o comportamento deste material em altas pressões, com particular ênfase nos mecanismos que determinam possíveis alterações na estrutura deste material. Para esse composto também foram analisados espectros de FTIR em conjunto com os resultados obtidos através de outras técnicas de análise em trabalhos realizados em paralelo [27].

# Capítulo 3

## Técnicas experimentais

Neste trabalho, foi utilizada a técnica da câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla para *Diamond Anvil Cell*) para geração das altas pressões necessárias para induzir a amorfização dos compostos estudados. O funcionamento de uma DAC se dá, basicamente, por meio da compressão da amostra entre as faces polidas de dois diamantes.

A pressão à qual o composto está submetido no interior da câmara é determinada de acordo com a técnica de fluorescência do rubi, que relaciona de forma conhecida, a variação do comprimento de onda do dubleto referente à fluorescência do rubi com a pressão que está sendo aplicada sobre o composto. As medidas dos espectros de fluorescência do rubi foram obtidas no micro-espectrômetro Raman do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.

Com medidas *in situ* de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR da sigla para *Fourier Transform InfraRed*, foi investigado o efeito de altas pressões nos modos vibracionais característicos do  $\text{Zn(CN)}_2$  e do  $\text{Ag}_3[\text{Co(CN)}_6]$ . A análise do comportamento em altas pressões desses compostos, por técnicas de espectroscopia vibracional, fornece informações importantes sobre suas estruturas.

A seguir, serão descritos detalhadamente os equipamentos utilizados, tanto para a geração de altas pressões, quanto para obtenção dos espectros de fluorescência do rubi e de absorção no infravermelho.

### 3.1 Geração de altas pressões

Como a técnica de alta pressão utilizada no presente trabalho se trata de uma técnica não usual, é importante uma descrição detalhada acerca de alguns aspectos experimentais. Além de uma breve introdução da câmara de bigornas de diamantes, três desenvolvimentos posteriores da técnica merecem ser ressaltados, visto que a

DAC trata-se de um sistema complexo e que requer habilidades especiais para sua manipulação:

1. a utilização de gaxetas metálicas entre as bigornas de diamantes;
2. a introdução de meios transmissores de pressão;
3. a técnica de fluorescência do rubi para medida da pressão do interior da DAC.

A câmara de bigornas de diamante teve sua origem no final da década de 1950 [33]. Nos experimentos em altas pressões descritos neste trabalho foi utilizada uma câmara de diamantes do tipo Piermarini-Block [34]. Mesmo com uma quantidade de amostra muito pequena, da ordem de alguns microgramas, é possível realizar *in situ* na DAC, uma série de medidas espectroscópicas como, por exemplo, Raman e absorção no infravermelho, além de difração de raios X.

O princípio básico de funcionamento de uma DAC está ilustrado na Figura 8. O diamante é o material mais duro conhecido pelo homem, tratando-se, portanto de uma excelente escolha para as bigornas, em substituição ao aço ou mesmo metal duro, utilizados em sistemas geradores de altas pressões de grande volume. Os diamantes, além de servirem como bigornas para geração de altas pressões, fornecem acesso óptico à amostra. A escolha do tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica de análise a que ela se destina [35].

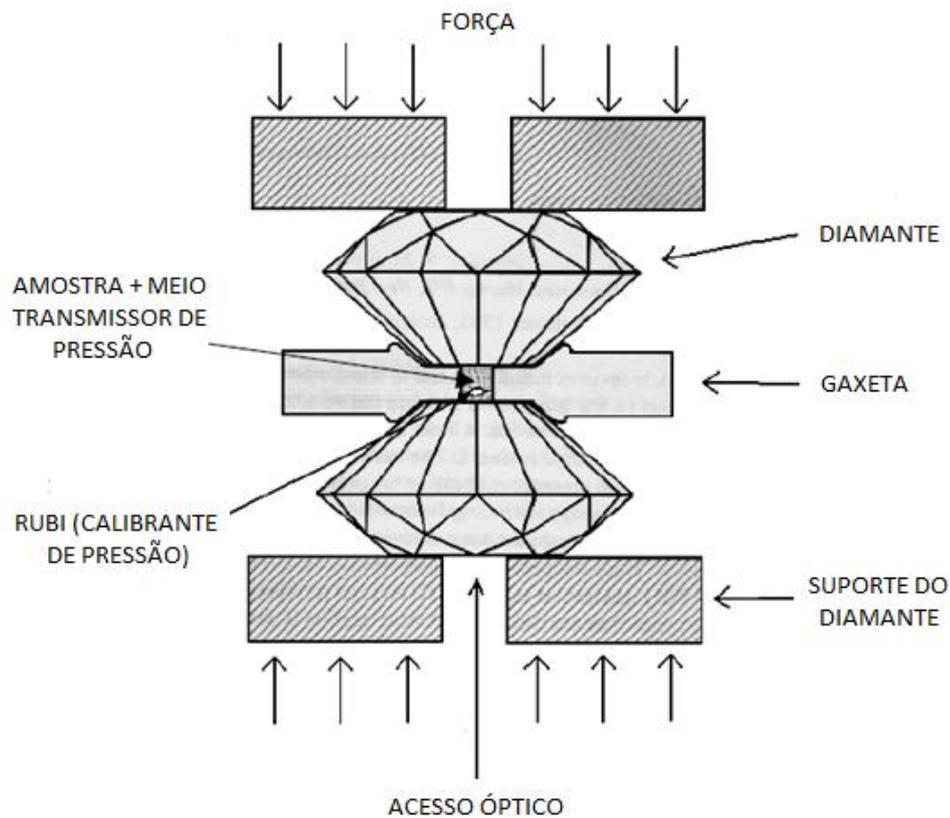


Figura 8: *Representação esquemática do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamante (DAC). Adaptado de [33].*

A Figura 9 apresenta um diagrama da DAC utilizada neste trabalho, como já mencionado, do tipo Piermarini-Block. O Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS possui duas DACs desse tipo: uma delas especialmente adaptada para a realização de medidas de difração de raios X, enquanto a outra foi montada com diamantes de alta pureza, apropriados para medidas de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. Na DAC que foi utilizada, os diamantes, com uma lapidação original do tipo brilhante, tiveram sua extremidade lapidada paralelamente à base, até um diâmetro de, aproximadamente, 0,5 mm. Um dos dois diamantes era fixado em uma base cilíndrica. O outro, por sua vez, era montado sobre um hemisfério móvel, que permitia o ajuste do paralelismo entre as faces das duas bigornas.

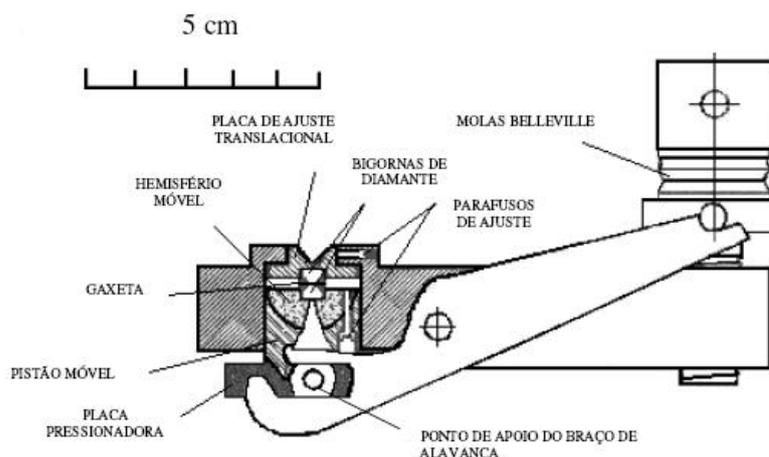


Figura 9: Representação esquemática da DAC tipo Piermarini-Block.

A gaxeta onde a amostra é acondicionada consiste em uma lâmina metálica, com cerca de  $1 \text{ cm}^2$  de área, pré-impressa entre os dois diamantes. No centro desta impressão é feito um furo circular com diâmetro de  $250 \mu\text{m}$ . Posteriormente, a gaxeta é colada com uma cola de secagem rápida, sobre o diamante fixo no interior da câmara, observando-se a mesma orientação na qual ela foi pré-impressa. Neste trabalho em particular, a gaxeta usada consiste em uma lâmina metálica de liga Waspaloy®. Além de servir de contenção para a amostra e o meio transmissor de pressão, melhorando assim as condições de hidrostaticidade, a gaxeta metálica fornece sustentação lateral aos diamantes.

A amostra a ser processada em altas pressões é acondicionada no interior do orifício de  $250 \mu\text{m}$ , isto mostra que a quantidade de material se resume a poucas dezenas de microgramas. Juntamente da amostra, um pequeno cristal de rubi é colocado no furo da gaxeta metálica e seu espectro de fluorescência serve para a medida de pressão no interior da DAC, como será descrito a seguir.

Um meio transmissor de pressão muito conveniente na abordagem experimental, e que foi usado em trabalhos realizados em paralelo a este, como será descrito mais adiante [27], é uma mistura de metanol:etanol:água à uma proporção de 16:3:1 em volume. Essa mistura mantém a amostra sob condições hidrostáticas até, aproximadamente, 15 GPa. Para medidas de absorção no infravermelho, como no caso deste trabalho, o meio transmissor de pressão mais conveniente é o brometo de potássio (KBr). O KBr além de ser um sólido macio, que torna mais hidrostática a pressão transmitida à amostra, é transparente ao infravermelho, sendo

assim não absorve a radiação incidente dessa faixa do espectro eletromagnético. As amostras em pó foram diluídas em KBr a uma porcentagem de 5 a 15% em massa.

A pressão a qual a amostra está submetida no interior da DAC pode ser determinada a partir da linha  $R_1$  do duplete de fluorescência do rubi [35]. O comprimento de onda da linha  $R_1$  do duplete de fluorescência do rubi, à pressão e temperatura ambiente, é cerca de 694,2 nm e varia linearmente com a pressão através da relação,

$$P(\text{GPa}) = 0,274(\lambda - \lambda_0)$$

onde  $\lambda$  (em Å) é o comprimento de onda da linha  $R_1$  do espectro de fluorescência do rubi à pressão  $P$  e  $\lambda_0$  o comprimento de onda à pressão ambiente. Além da medida da pressão à que a amostra se encontra submetida no interior da DAC, a técnica de fluorescência do rubi também fornece informações acerca da condição de hidrostaticidade do meio, pois os picos do duplete se deformam consideravelmente à medida que o rubi é pressionado não hidrostaticamente, tal como ilustra a Figura 10.

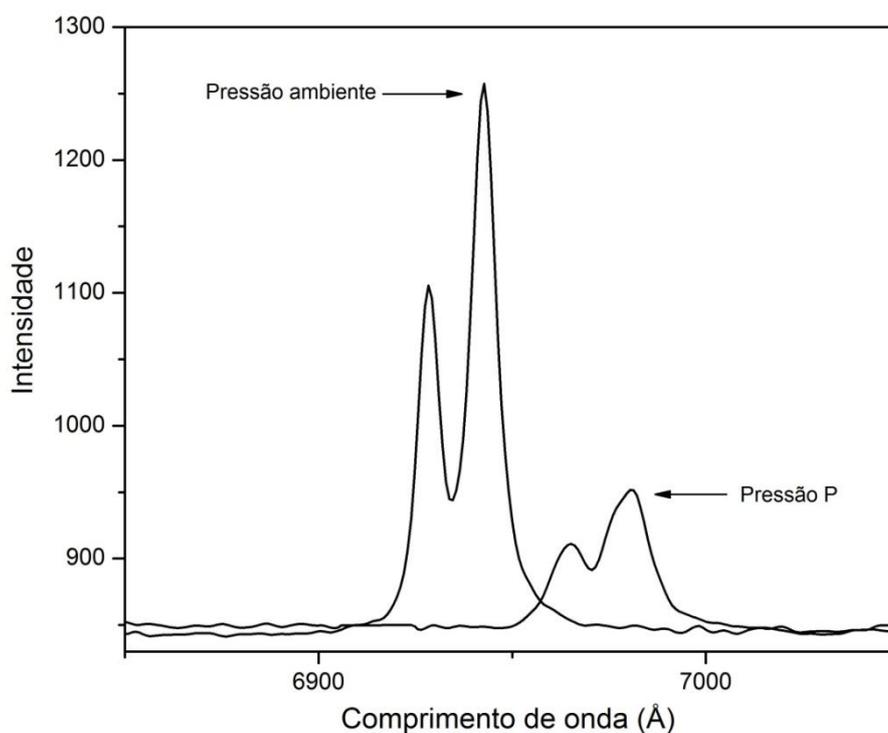


Figura 10: evolução do duplete de fluorescência do rubi ( $R_2$  e  $R_1$ , da esquerda para a direita) com a pressão.

### 3.2 Técnicas de análise

Técnicas de espectroscopia vibracional foram a principal técnica de análise utilizada neste trabalho.

As medidas dos espectros de fluorescência do rubi, que serviram para determinar a pressão no interior da DAC, foram obtidas no micro-espectrômetro Raman construído no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. O espectrômetro foi construído a partir de um microscópio Olympus, e permite a obtenção de espectros Raman de regiões selecionadas da amostra, mesmo dentro da câmara de bigornas de diamante, com resolução micrométrica. Como fonte de excitação temos um laser de HeNe (632,8 nm). A geometria utilizada é de retro-espalhamento.

A luz espalhada pela amostra e coletada pela objetiva do microscópio, após filtragem para eliminação da componente de espalhamento elástico, é dispersa por um monocromador simples, munido de uma grade de difração holográfica. Adaptado ao monocromador encontra-se um detector CCD, refrigerado a nitrogênio líquido, especialmente sensível na região de comprimento de onda próxima à linha de emissão do laser HeNe. A componente elástica da radiação é atenuada, por um valor de  $10^5$ , por um divisor de feixe holográfico e um filtro Super Notch, ambos montados no eixo óptico do microscópio. A calibração em comprimento de onda do espectrômetro é feita com o uso de uma lâmpada de neônio, colocada na posição da amostra. A Figura 11 mostra uma representação esquemática do equipamento.

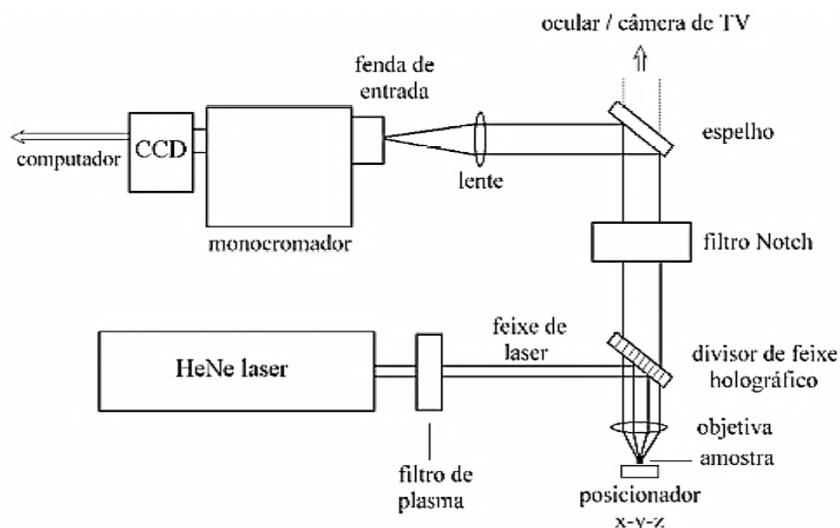


Figura 11: Esquema do equipamento de espectroscopia Raman do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados empregado neste trabalho [36].

Medidas de absorção no infravermelho foram realizadas no presente trabalho, por conseguinte, a seguir serão descritas as principais características da espectroscopia FTIR.

Na espectroscopia no infravermelho, radiação infravermelha é transmitida através de uma amostra. Parte desta radiação é absorvida pela amostra e parte dela passa através desta, ou seja, é transmitida. Um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra, com bandas de absorção que correspondem às frequências de modos normais de vibração associadas aos tipos de ligações existentes entre os átomos que compõem o material. Como cada material é uma combinação única de átomos e ligações químicas, cada composto possuirá um espectro no infravermelho característico. Portanto, espectroscopia no infravermelho pode resultar em uma poderosa técnica de análise para identificação de diferentes fases e contaminantes presentes em uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi desenvolvida a fim de superar as limitações, em particular de tempo de medida, encontradas nos equipamentos que utilizam dispositivos ópticos de dispersão e varredura em comprimento de onda. O método desenvolvido para medir todas as frequências do infravermelho simultaneamente, em vez de individualmente, foi baseado em um aparelho muito simples: um interferômetro óptico. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências infravermelhas

"codificadas" nele. Esse sinal pode ser medido muito rapidamente. O avanço da espectroscopia no infravermelho médio deve-se à combinação da transformada de Fourier e da nova geometria dos espectrômetros com a utilização do interferômetro de Michelson [37 – 40]. Um esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson do espectrômetro FTIR pode ser visualizado na Figura 12.

O interferômetro de Michelson consiste basicamente de dois espelhos (um fixo e um móvel; e esse espelho móvel realiza uma varredura da distância até o divisor de feixe) e um divisor de feixe (beamsplitter) que transmite 50% da radiação incidente da fonte para o espelho móvel e reflete os outros 50% para o espelho fixo. Os espelhos, por sua vez, refletem os dois feixes para o divisor, onde se recombina. Quando os dois componentes da luz são recombinados no detector, pode haver uma diferença de fase entre eles, já que eles podem ter percorrido caminhos diferentes. Eles interferem construtiva ou destrutivamente, dependendo da diferença de caminho óptico. Se os dois caminhos percorridos forem iguais ou diferirem por um número inteiro de comprimento de onda, ocorre uma interferência construtiva e é registrado um sinal forte no detector. Se, no entanto, a diferença for um número inteiro e mais meio comprimento de onda, ocorre uma interferência destrutiva e é registrado um sinal muito fraco no detector.

Para a radiação no infravermelho (policromática), a soma de todas as interações construtivas e destrutivas para cada componente resulta num sinal complexo denominado interferograma. Como o detector exige um espectro de frequência (um gráfico da intensidade em cada frequência individual), a fim de fazer uma identificação, o interferograma medido não pode ser interpretado diretamente. É necessário então um meio de "decodificar" as frequências individuais. Isto pode ser conseguido através de uma conhecida técnica matemática chamada de transformação de Fourier. Essa técnica converte os dados obtidos no interferômetro em um espectro que relaciona a intensidade *versus* frequência (número de onda).

As medidas de absorção no infravermelho médio deste trabalho foram realizadas em um espectrômetro FTIR Bomem, modelo MB100, equipado com um detector DTGS e divisor de feixes de KBr, também instalado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Um diagrama esquemático do espectrômetro Bomem Michelson está representado na Figura 12. Os espectros, na faixa de 350 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , foram obtidos a partir de amostras em pó, diluídas em KBr como já mencionado, tanto para medidas à pressão ambiente como para medidas realizadas

*in situ*, com a DAC. Os espectros obtidos à pressão ambiente, com amostra na forma de pó ou pastilha, foram adquiridos com 64 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As medidas das amostras *in situ* na DAC foram adquiridas com 512 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  também.

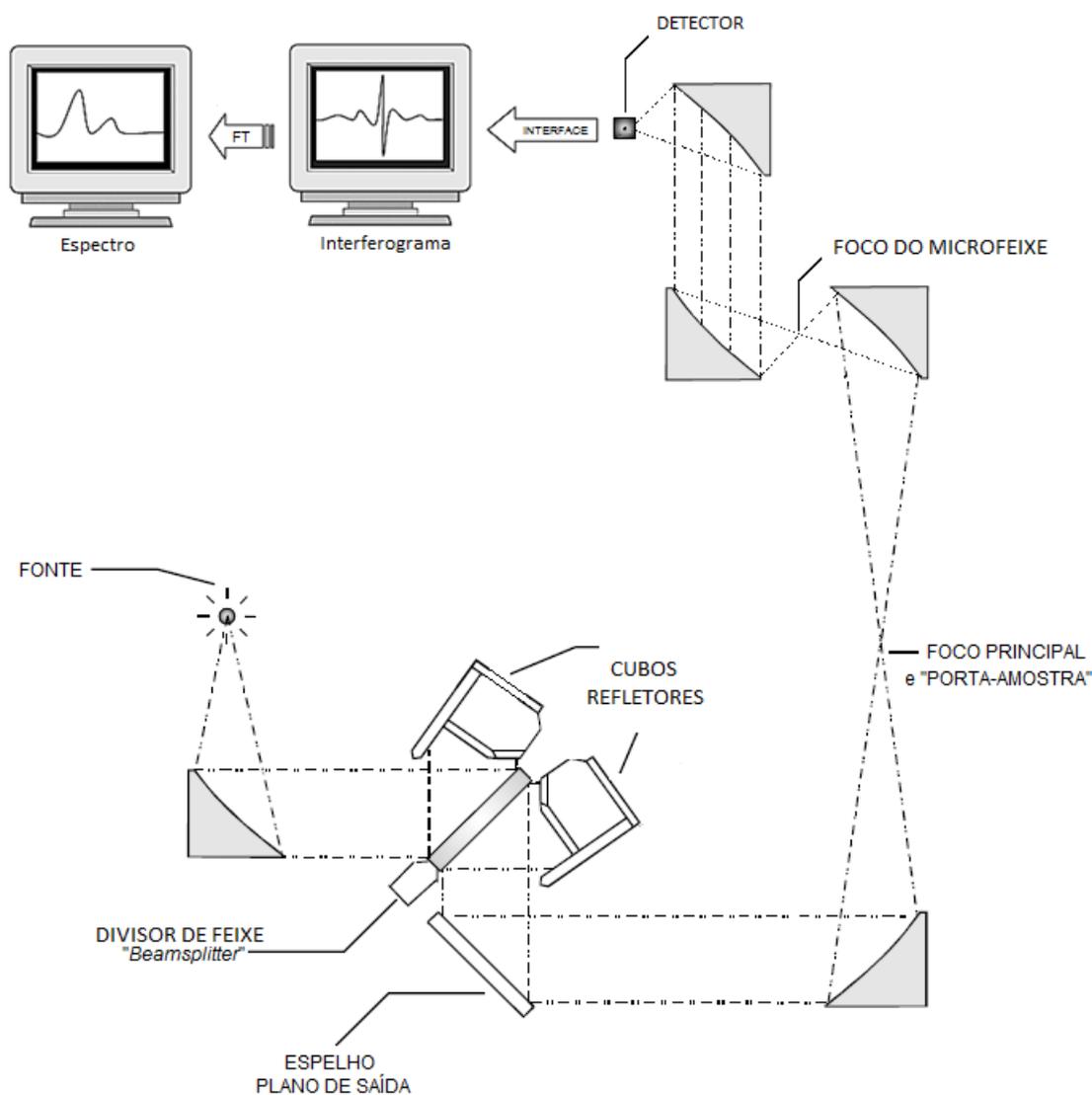


Figura 12: esquema ilustrativo para o interferômetro de Michelson e do espectro resultante da aplicação da transformada de Fourier. Adaptado de [38].

# Capítulo 4

## Resultados e discussão

### 4.1 Comportamento do $\text{Zn}(\text{CN})_2$ em altas pressões

Com o objetivo de obter melhor entendimento acerca do comportamento do cianeto de zinco em altas pressões, foram realizadas, no presente trabalho, medidas *in situ* de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Devido ao fato do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  absorver fortemente a radiação infravermelha incidente, foi necessário dispersá-lo em KBr, como já foi mencionado anteriormente.

O espectro de infravermelho do pó de partida pode ser observado na Figura 13. No qual podem ser vistas duas bandas, uma mais representativa em  $458\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $2210\text{ cm}^{-1}$ . O modo em  $458\text{ cm}^{-1}$ , genericamente, é característico de uma vibração da ligação entre o Zn e o CN e o modo em  $2210\text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo de estiramento da ligação tripla entre o C e o N [39]. Um efeito curioso pode ser observado na região da banda associada à ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , correspondente a um aumento da transmitância. Esse efeito denominado efeito *Christiansen* é bem documentado na literatura. O que ocorre é que os índices de refração da amostra e do meio usado para diluí-la variam com o comprimento de onda (ou com o número de onda  $k=1/\lambda$ ), de forma tal que para uma faixa de comprimento de onda eles coincidem. Nessa faixa de comprimento de onda existe o acoplamento entre os índices e a amostra torna-se menos absorvora e tem-se um aumento da transmitância. Ao sair dessa faixa de coincidência, a transmitância volta ao normal. Esse efeito não é associado às características estruturais da amostra, nem de um modo vibracional em particular [40, 41]. O que implica em um aumento significativo do coeficiente de transmissão da radiação é a diminuição do efeito de espalhamento nas interfaces amostra/meio. Uma maneira de minimizar esse efeito é mudar o meio sólido utilizado para diluir a amostra.

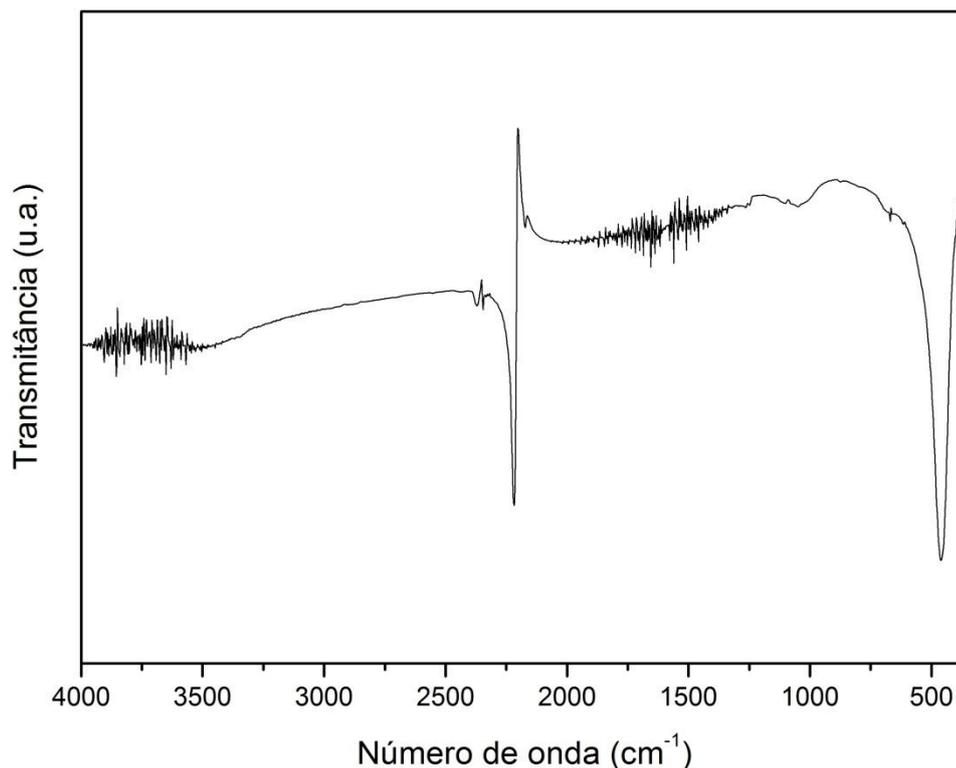


Figura 13: Espectro de infravermelho do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  à pressão e temperatura ambiente.

Na Figura 14 são apresentados alguns espectros de infravermelho das medidas realizadas *in situ* na amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ . Neste experimento a pressão máxima atingida foi de 11,2 GPa. À medida que a pressão foi sendo aumentada é possível observar um desdobramento da banda em torno de  $458 \text{ cm}^{-1}$ , a qual também sofre um deslocamento com a aplicação de pressão. No entanto, após o alívio da pressão, essa banda retorna à posição e perfil iniciais. Além do desdobramento e do deslocamento dessa banda, pode ser observado também o surgimento de bandas pouco intensas na região de  $2500\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ , que podem estar associadas às transições de fase cristalinas observadas por Poswal e colaboradores em medidas de difração de raios X *in situ* [29]. Com o alívio da pressão temos o desaparecimento dessas bandas, o que leva a concluir que essas possíveis transições, induzidas pela aplicação de pressão na faixa abaixo de 10 GPa, seriam reversíveis.

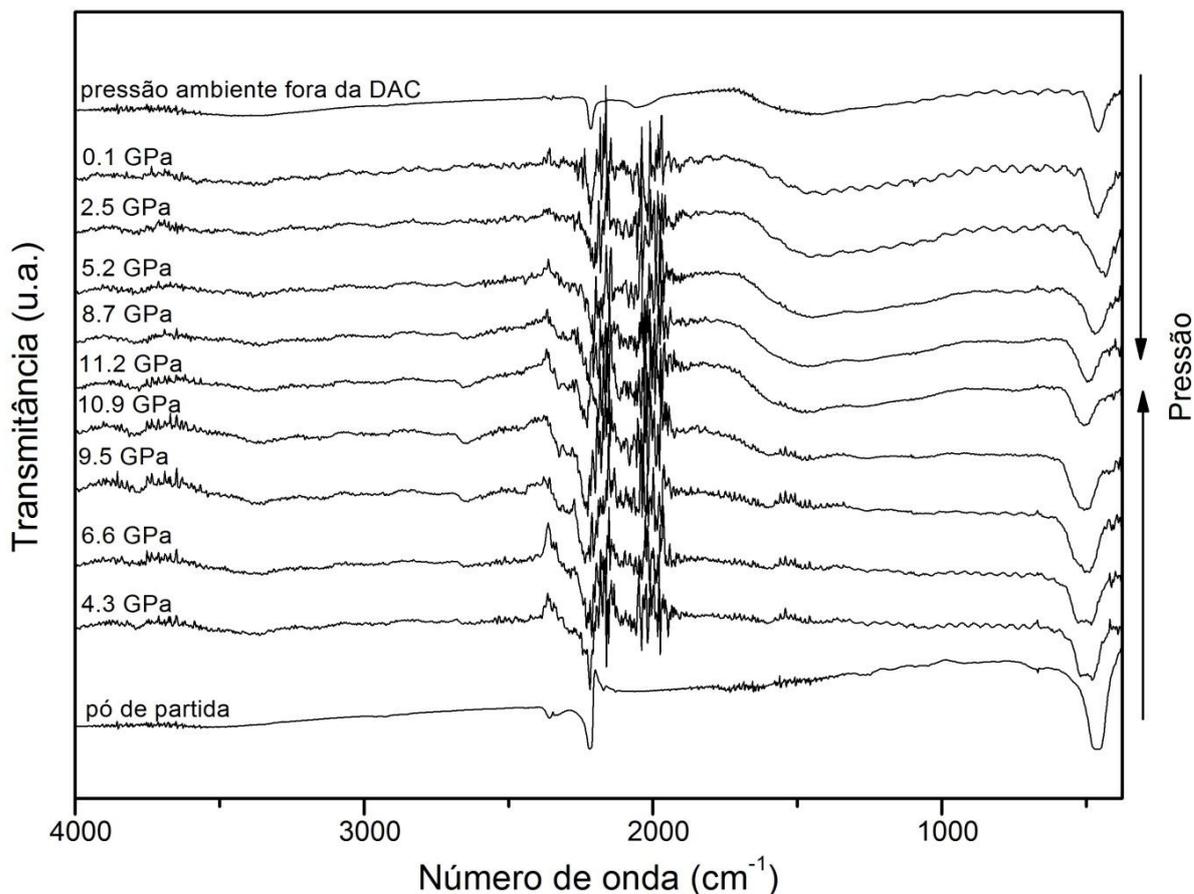


Figura 14: Espectros representativos de FTIR do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  no experimento em altas pressões.

Na pressão máxima atingida nesse experimento, que foi em torno de 11 GPa, pressão na qual Poswal e colaboradores [29] observaram a amorfização, podemos observar a formação de uma banda larga na região de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Essa banda somente aparece na pressão máxima deste processamento e se mantém após o alívio da pressão. Isso indica que uma das fases produzidas em alta pressão é mantida à pressão ambiente, correspondendo, portanto, a uma transição irreversível.

Na Figura 15 são comparados os espectros de infravermelho do pó de partida e da amostra depois de processada em alta pressão (fora da DAC). Após a aplicação de pressão podemos observar no espectro da amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , além da formação da banda larga em torno de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , o aparecimento de uma nova banda em  $2050 \text{ cm}^{-1}$ . Banda esta que está dentro da região característica dos modos de estiramento das ligações  $\text{C}\equiv\text{N}$  e que não pode ser identificada nas medidas com a DAC pela interferência com bandas das bigornas de diamante.

O desaparecimento do efeito *Christiansen* também pode ser observado no espectro da amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , após o alívio da pressão. O que é consistente com

a alteração na coloração da amostra (que inicialmente era branca e torna-se escura, com tom marrom) pelo processamento em alta pressão, que deve implicar na mudança do índice de refração do material.

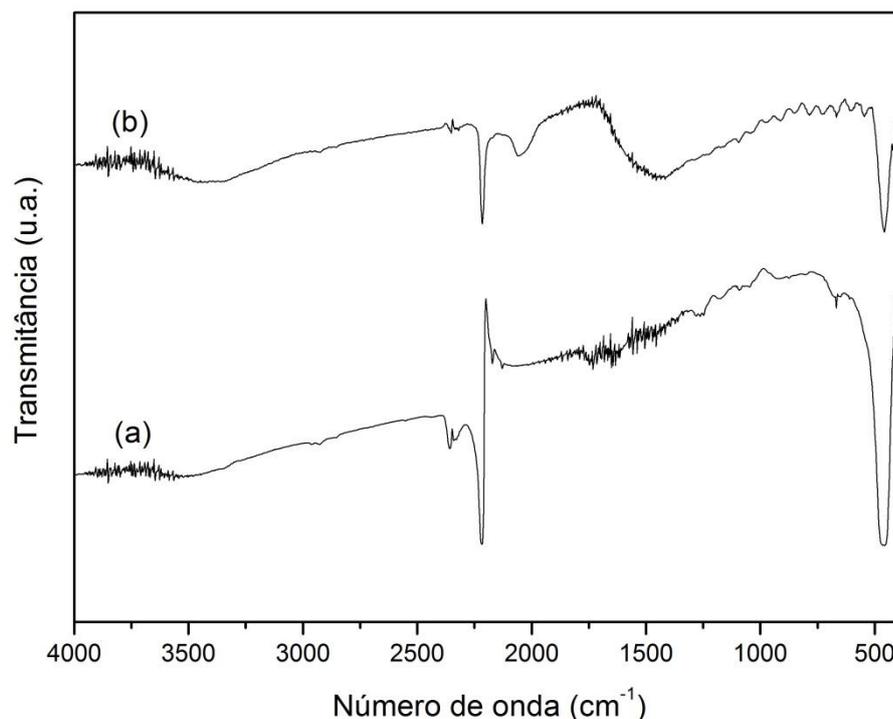


Figura 15: Espectros de FTIR do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  (a) do pó de partida e (b) da amostra fora da DAC depois de aplicada pressão de 11 GPa.

A fim de investigar a natureza da fase produzida em alta pressão e que se manteve à pressão ambiente, medidas de espectroscopia Raman da amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  foram realizadas paralelamente a este trabalho, no projeto de doutoramento de J. Catafesta [27]. De acordo com o que consta na literatura, à pressão ambiente, esse composto apresenta três picos Raman em 216, 338 e 2221  $\text{cm}^{-1}$ ; esse último é associado ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ . A pressão máxima atingida no experimento foi de 13,2 GPa. A partir de 13 GPa foi observado o aparecimento de uma banda larga em 1500  $\text{cm}^{-1}$ , a qual também foi observada nas medidas de infravermelho *in situ*. Essa banda indica a formação de novos tipos de ligações entre o C e o N.

Ainda paralelamente a este trabalho, amostras de maior volume de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  foram obtidas por processamento prévio à pressão de 7,7 GPa em diferentes

temperaturas em câmaras de alta pressão do tipo toroidal. Após serem recuperadas, elas puderam ser analisadas *ex situ* por diferentes técnicas.

Medidas de difração de raios X revelaram que conforme a temperatura de processamento é aumentada ocorre um alargamento maior dos picos mais intensos da amostra. Isso foi associado a um grande desordenamento ocasionado na amostra de partida. Porém, ao contrário do que foi citado por H. K. Poswal e colaboradores [29], pelo menos até a temperatura máxima aplicada dos processamentos, não foi observada amorfização, visto que apenas ocorreu um alargamento dos picos mais intensos da fase de partida.

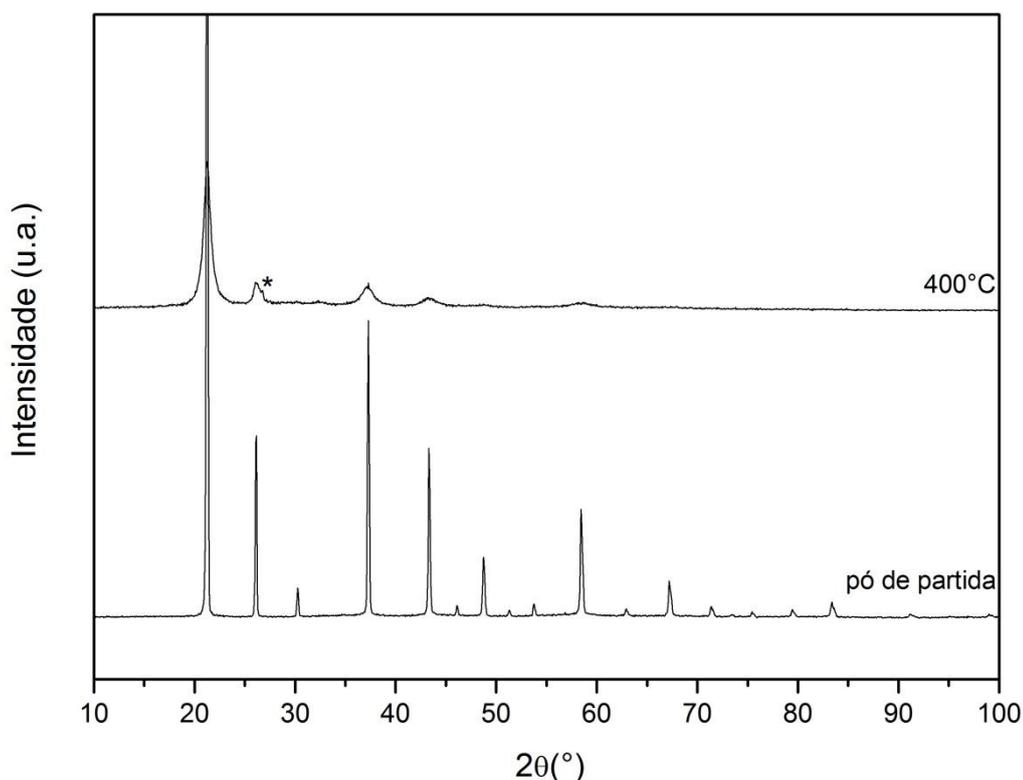


Figura 16: Difratogramas de raios X do pó de partida do  $Zn(CN)_2$  e da amostra processada em 7,7 GPa a 400°C. O pico marcado com asterisco (\*) está associado a uma contaminação por hBN da configuração usada no processamento em alta pressão.

Análises *ex situ* por espectroscopia no infravermelho também foram realizadas. Conforme a temperatura de processamento foi sendo aumentada, ocorreu a formação de bandas largas em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento de uma banda em  $2050\text{ cm}^{-1}$ . Tais características também puderam ser observadas nas medidas realizadas *in situ* à temperatura ambiente, mostradas na Figura 17 e como

já foi discutido, a banda em  $2050\text{ cm}^{-1}$  está dentro da região dos modos característicos de estiramento de ligações CN. O surgimento dessas bandas foi relacionado com a alteração nas ligações entre o C e o N. Isso sugere a formação de uma nova fase que não foi possível identificar a partir de uma primeira análise dos resultados de difração de raios X.

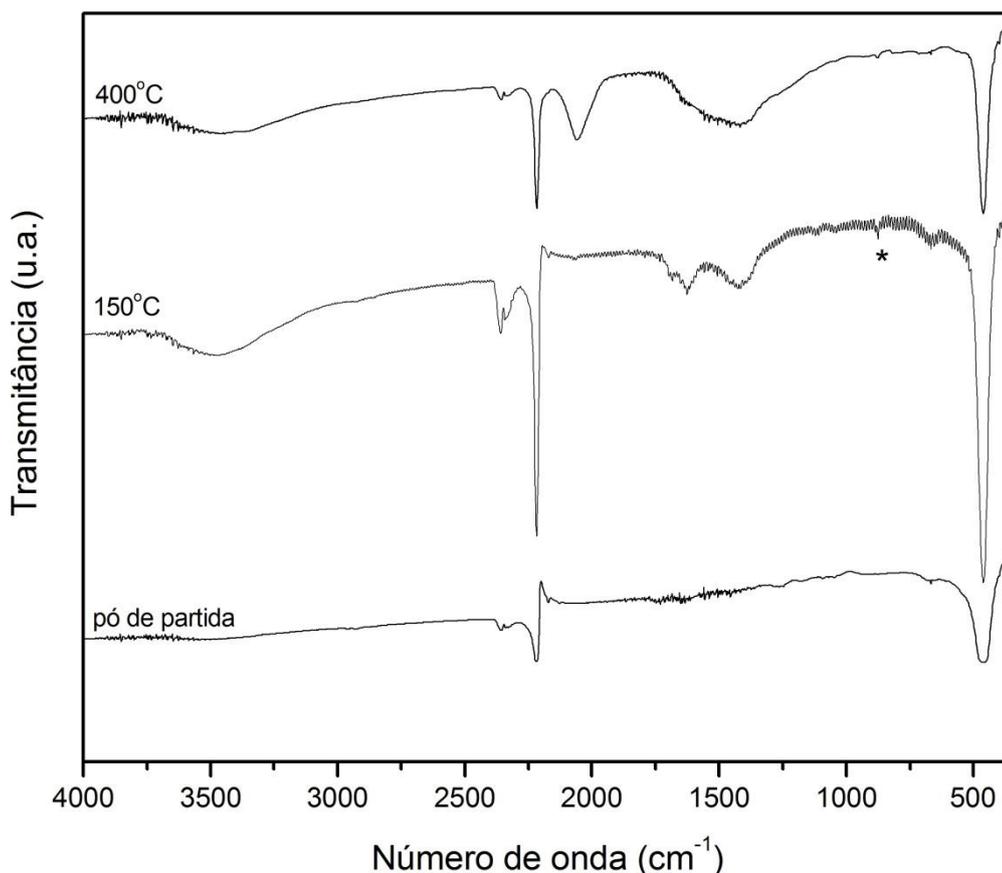


Figura 17: Espectros de FTIR do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  de partida e processados a 7,7 GPa e temperaturas de 150°C e 400°C. A banda marcada com asterisco (\*) é referente a uma contaminação com o material da gaxeta cerâmica utilizada nos processamentos em alta pressão [42].

Novas medidas de difração de raios X foram realizadas, com o uso de um porta amostra distinto do primeiro, que permitia a redução do ruído de fundo. Os resultados mostraram que, possivelmente, além de um forte desordenamento da fase cristalina de partida, há a formação de uma nova fase amorfa. Esse sistema bifásico proposto é consistente com as medidas de espectroscopia no infravermelho, onde temos as bandas da estrutura de partida e a formação de novas bandas largas. Dessa forma, as bandas de absorção no infravermelho, que surgiram em torno de

torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  e em  $2050\text{ cm}^{-1}$ , foram associadas a uma fase amorfa produzida em alta pressão.

## 4.2 Comportamento do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ em altas pressões

O comportamento em altas pressões do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  também foi analisado no presente trabalho. Assim como para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , foram realizadas medidas *in situ* por espectroscopia de infravermelho de uma amostra carregada em uma câmara de bigornas de diamantes.

À pressão e temperatura ambientes, o espectro de infravermelho do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  apresenta três bandas características, conforme mostrado na Figura 18. Uma banda associada à vibração de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  em  $2128\text{ cm}^{-1}$ , e outras duas localizadas em  $564$  e  $416\text{ cm}^{-1}$ , ambas características dos modos vibracionais relacionados às ligações metal-ligante (CN). Analogamente ao que foi observado para o espectro do pó de partida do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , no espectro do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  podemos observar o aumento abrupto da transmitância, associado ao efeito *Christiansen* próximo à banda característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

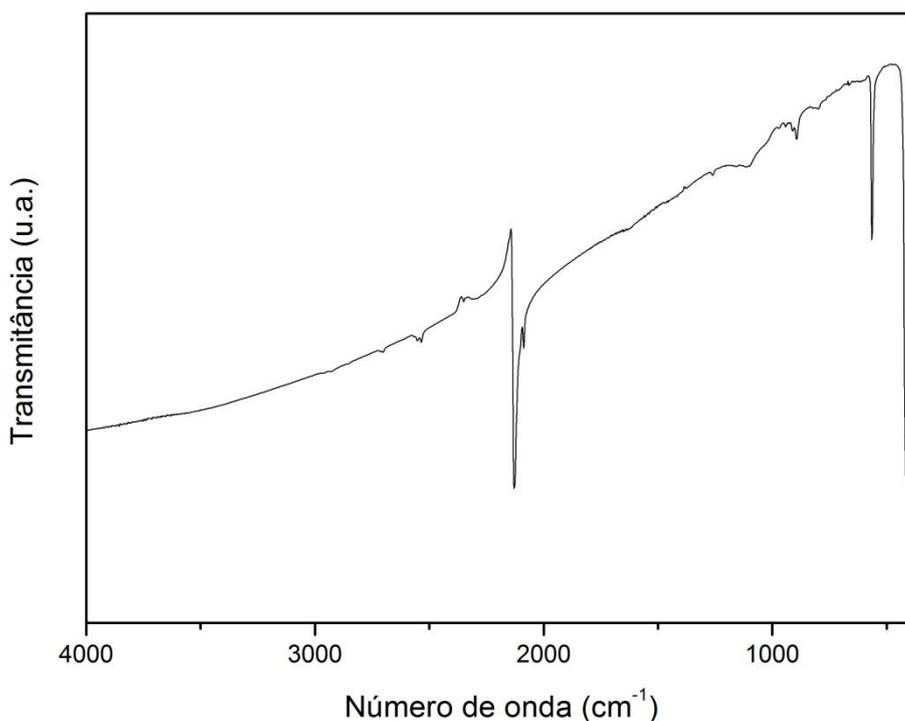


Figura 18: Espectro de FTIR do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  à pressão e temperatura ambientes.

Assim como nos experimentos com o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , para realizar as medidas de FTIR *in situ* no  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  em altas pressões, foi necessário dispersar a amostra em KBr e adicionar um cristal de rubi, como já mencionado. Na Figura 19 podem ser observados alguns espectros de FTIR obtidos em diferentes valores de pressão, até a pressão máxima de 14,2 GPa. Com o aumento da pressão, as bandas de menor energia se deslocam para energias maiores, além de sofrerem um alargamento significativo. No entanto, após o alívio total da pressão, estas bandas retornam às posições e larguras iniciais, assim como desaparecem as alterações no espectro que surgem na região próxima a  $2300\text{ cm}^{-1}$  sob alta pressão, possivelmente associadas a uma transição de fase reversível identificada por Goodwin *et al* [31] em torno de 0,2 GPa.

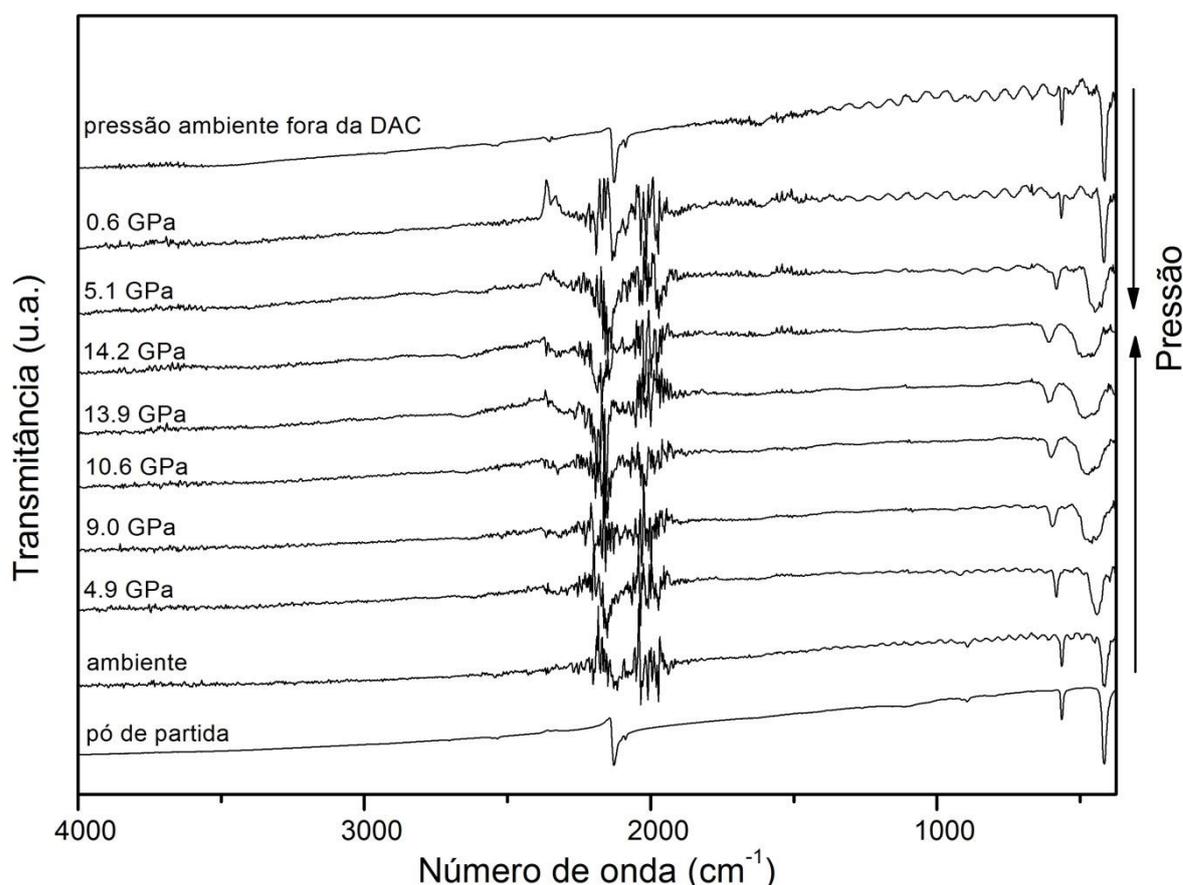


Figura 19: Espectros representativos de FTIR do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  no experimento em altas pressões.

Na Figura 20 pode-se observar que, na medida feita após a amostra ser retirada do interior da DAC, ocorreu uma mudança no índice de refração da amostra,

pois o efeito *Christiansen* não pode mais ser observado. Esta mudança é consistente com a mudança de coloração apresentada pela amostra submetida à alta pressão. Assim como para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , a amostra de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , que é originalmente branca, passa a ter uma coloração escura de tom marrom.

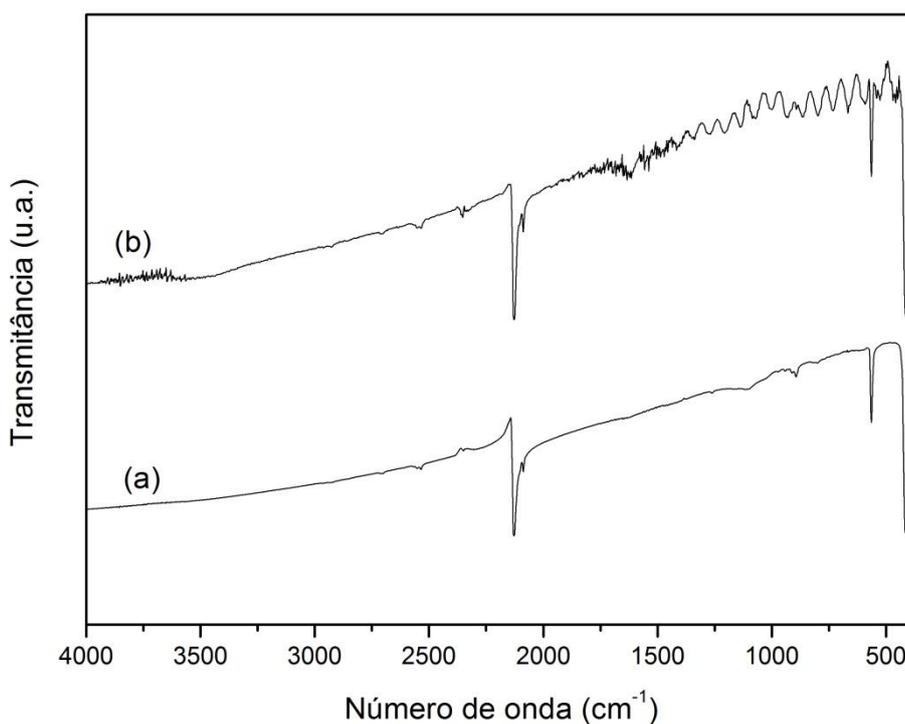


Figura 20: Espectros de FTIR do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (a) do pó de partida e (b) da amostra fora da DAC depois de aplicada pressão de 14,2 GPa.

Da mesma forma que para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , paralelamente a este trabalho, foram obtidos espectros Raman à pressão ambiente de amostras de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  previamente processadas com meio transmissor de pressão metanol:etanol:água (16:3:1) em diferentes pressões na DAC [27]. À pressão e temperatura ambiente essa amostra de partida apresenta bandas em 2188 e 2207  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

Foi observado que acima de 11 GPa, inicia o surgimento de uma banda larga em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a formação de novos tipos de ligação entre o C e o N, como observado para outros cianetos [43]. Adicionalmente, foi verificado que mesmo a amostra processada a 14,5 GPa é não homogênea, em função de ocorrer apenas uma transformação parcial da amostra. Possivelmente, devido às

peculiaridades da estrutura de partida do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , esse material seja mais sensível às condições de hidrostaticidade do meio. Deve ser salientado que a transformação de fase, mesmo que parcial, não foi observada nos espectros de infravermelho *in situ*, em que o meio transmissor de pressão utilizado foi KBr e não metanol:etanol:água (16:3:1).

Com medidas Raman *in situ* da amostra sob pressão na câmara de diamantes foi observado que em pressões superiores a 10 GPa, as bandas em torno de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , não são mais observadas. E essa transformação de fase é irreversível.

O  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  também foi previamente processado à pressão de 7,7 GPa e diferentes temperaturas por 15 minutos. Na amostra recuperada foram realizadas medidas de difração de raios X e os difratogramas do pó de partida e da amostra processada a 7,7 GPa e  $200^\circ\text{C}$  estão representados na Figura 21. Nos padrões de difração de raios X da amostra processada a 7,7 GPa e  $200^\circ\text{C}$  foram observados picos cristalinos e intensos caracterizados como prata metálica. Este resultado aponta para uma decomposição da amostra sob alta pressão nessas condições de processamento.

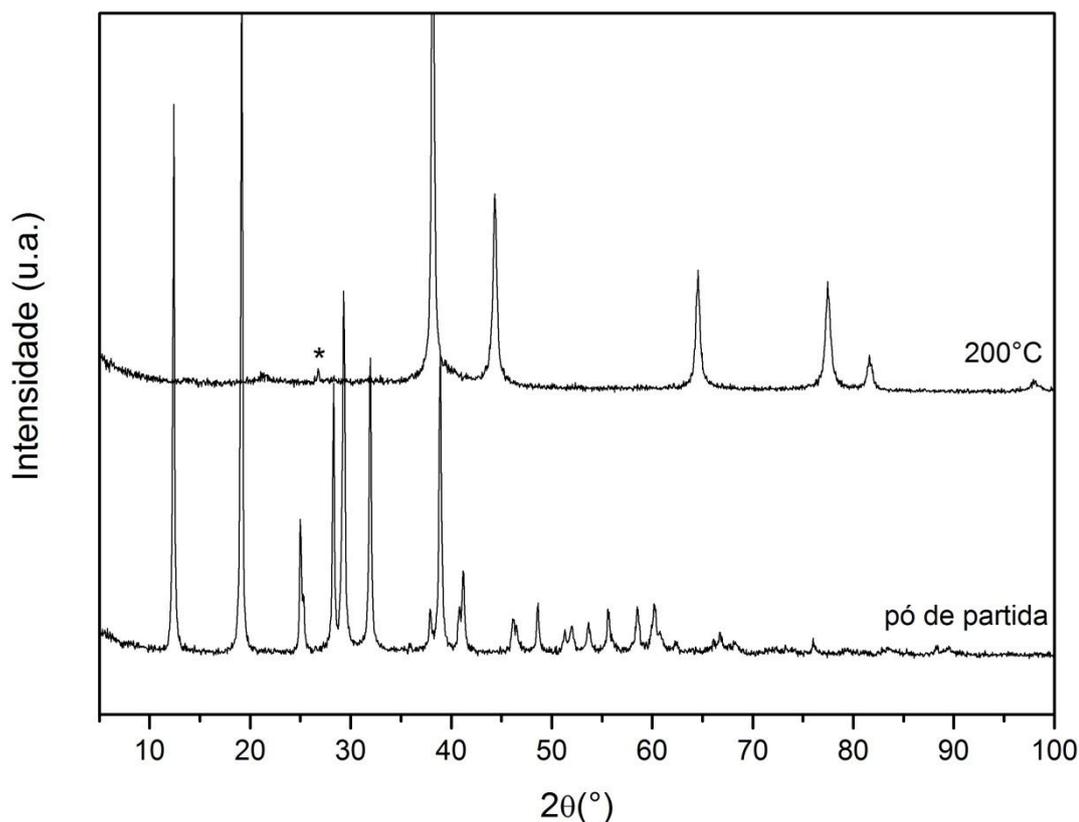


Figura 21: Difratogramas de raios X do pó de partida do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  e da amostra processada em 7,7 GPa a 200°C. O pico marcado com asterisco (\*) está associado a uma contaminação por hBN da configuração usada no processamento em alta pressão.

Confirmando essa hipótese, espectros de infravermelho da amostra de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  processada a 7,7 GPa a 200°C mostram o desaparecimento total das bandas da fase de partida, restando apenas bandas largas em torno de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , que foram associadas à parte amorfa da amostra contendo os elementos restantes (Co, C e N), que não pôde ser distinguida a partir das medidas de difração de raios X. Na Figura 22 estão representados os espectros de FTIR do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  de partida e processados a 7,7 GPa e diferentes temperaturas.

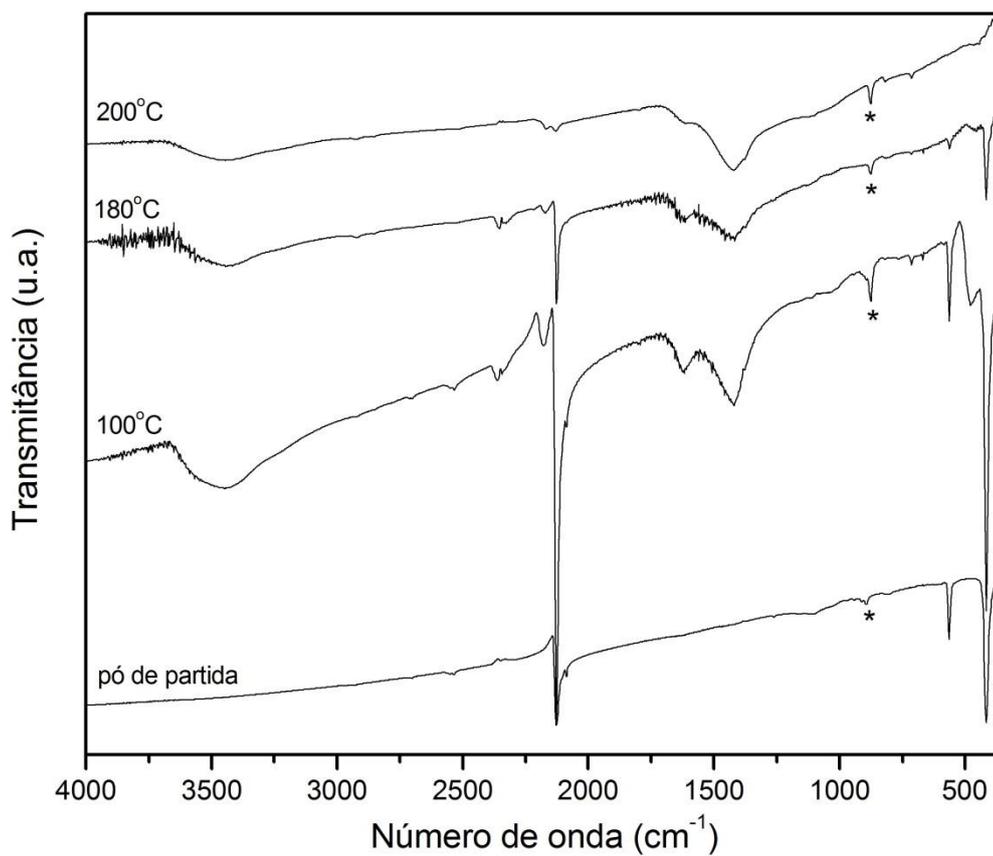


Figura 22: Espectros de FTIR do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  de partida e processados a 7,7 GPa e diferentes temperaturas. A banda marcada com asterisco (\*) é referente a uma contaminação com o material da gaxeta cerâmica utilizada nos processamentos em alta pressão [42].

# Capítulo 5

## Conclusão

Neste trabalho foi possível desenvolver o domínio de uma técnica experimental especializada e sofisticada, que envolve o processamento e a análise de amostras em alta pressão fazendo o uso de uma câmara de bigornas de diamante. Essa técnica requer uma grande habilidade na manipulação de amostras pequenas e na preparação para o processamento em um equipamento delicado, no qual os elementos vão ser submetidos a situações extremas, no limite das suas propriedades. Com isso, um cuidado extremo deve ser tomado para que este equipamento não seja danificado. Com a possibilidade de se realizar medidas *in situ* utilizando a câmara de bigornas de diamante, fez-se necessário também dispor de autonomia para a obtenção das medidas associadas, tanto no espectrômetro ótico para medidas de fluorescência do rubi, quanto nas medidas de absorção no infravermelho.

Além do domínio dessa técnica, foi possível aplicar essas habilidades experimentais adquiridas no estudo de um problema científico atual: o comportamento em alta pressão dos cianetos  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ . Esse trabalho se enquadra no estudo do fenômeno de amorfização induzida por pressão e, particularmente, na questão conceitual da existência de uma possível correlação entre amorfização induzida por pressão (AIP) e expansão térmica anômala (ETA). A maneira mais geral para correlacionar os dois fenômenos é que, apresentar ETA implica em uma estrutura com alta flexibilidade interna, e que isso, por sua vez, resulta em uma estrutura que seja particularmente sensível a ter elevado grau de deformação sob altas pressões. Essa alta flexibilidade pode dar lugar a diferentes fenômenos que resultem na produção de fases desordenadas. No caso do  $ZrW_2O_8$ , este fenômeno é o de estabelecimento de novas conexões entre de unidades estruturais que levam a uma fase orientacionalmente desordenada. Entretanto, no caso dos cianetos, parece existir uma limitação da capacidade de densificação da fase de partida, se for mantida a integridade das unidades estruturais. Como as ligações não são tão rígidas, parece ser possível quebrá-las para que o sistema

evolua para um volume total menor, por um processo de decomposição em fases mais simples.

Considerando as medidas de absorção no infravermelho, neste trabalho foi possível caracterizar em alguns casos a amorfização induzida por pressão, porém em outros não. No caso das medidas *in situ* à temperatura ambiente, muitas vezes essa amorfização induzida por pressão não foi plenamente definida ou nem havia evidência da mesma. Porém, essa informação (indefinição sobre essa AIP) tornou-se interessante, porque processando o mesmo material a pressões mais baixas e temperaturas mais elevadas, obteve-se a evolução mais completa do material para um processo de amorfização. Então, o resultado à temperatura ambiente reforça o aspecto de limitação cinética. Caso não houvesse essa informação, de que a uma pressão mais alta não há fenômeno de decomposição, e nem de amorfização, não seria tão conclusivo interpretar dessa forma resultados obtidos a uma pressão mais baixa, porém com temperatura um pouco mais alta.

Esse trabalho, integrado a outros realizados no mesmo sistema, teve contribuição decisiva para as conclusões gerais tiradas em um projeto de doutorado [27] realizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. Para os dois cianetos investigados, o mecanismo de produção de fases desordenadas sob alta pressão é bastante distinto daquele proposto para o  $ZrW_2O_8$ , sendo decorrência de um processo de decomposição cineticamente impedida.

Para o  $Zn(CN)_2$ , todas as bandas IR da fase de partida são preservadas, o que, somado aos resultados de difração de raios X, indicam que um processamento a 11,2 GPa e temperatura ambiente, ou a 7,7 GPa e 200°C, não é suficiente para que a estrutura evolua para um estágio avançado de desordenamento ou decomposição completa da estrutura de partida. No entanto, a formação de bandas largas na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , somado aos resultados de espectroscopia Raman e difração de raios X, sugere que o processamento em alta pressão, à temperatura ambiente, induz a transformação parcial para uma fase desordenada nesse cianeto.

Por sua vez, o panorama proposto para descrever o comportamento do  $Ag_3[Co(CN)_6]$  sob altas pressões é de um material que se decompõe em duas fases: prata metálica (cristalina) e uma fase desordenada com os demais componentes da fase de partida (Co, C e N). Tal comportamento parece estar intimamente associado às peculiaridades da estrutura de partida do  $Ag_3[Co(CN)_6]$ , que é formada por camadas de prata intercaladas por octaedros de  $Co(CN)_6$ . A combinação de altas

pressões e temperaturas relativamente moderadas favorece o rompimento das ligações que conectam as unidades poliedrais com os planos de prata, permitindo a formação da fase metálica. O restante da amostra acaba ficando com uma estrutura altamente desordenada definida basicamente pelas novas ligações CN, que se formam pela reconexão e eventual quebra das unidades  $\text{Co}(\text{CN})_6$ .

Os resultados apresentados neste trabalho também evidenciaram a importância de técnicas de análise vibracional. Elas permitiram identificar uma fase que não contribuía significativamente às medidas de difração de raios X. Essas medidas de espectroscopia vibracional complementaram e trouxeram informações até então não acessíveis por difração de raios X. Esses resultados somados aos obtidos em trabalhos em paralelo [27], mostraram que tanto para  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  quanto para o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foram encontradas evidências de formação de fase amorfa após processamento em alta pressão e temperaturas moderadas. Porém, mesmo com possíveis similaridades entre a natureza dessas fases amorfas, e da correlação que parece existir entre a sua formação e um processo de decomposição cineticamente impedido, os detalhes das suas estruturas, a cinética envolvida na sua obtenção, e a natureza das demais fases que são formadas, são altamente dependentes das especificidades das estruturas poliedrais de partida.

# Bibliografia

- [1] SPEEDY, R. J. Models for the amorphization of compressed crystal. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 8, n. 50, p. 10907-10918, Dec. 1996.
- [2] PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ . *Science*, v. 280, n. 5365, p. 886-889, May 1998.
- [3] PRYDE, A. K. A. *et al.* Rigid unit modes and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ . *Phase Transitions*, v. 61, p. 141-153, 1997.
- [4] RAMIREZ, A.P., KOWACK, G. R., Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound  $ZrW_2O_8$ . *Phys. Rev. Lett.* v. 80(22), p. 4903-4906, 1998.
- [5] SUIB, S.L., A review of open framework structures. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 26, p. 135-151, 1996.
- [6] ROSS, N.L. Framework structures. in *Reviews in mineralogy and geochemistry - High-temperature and high-pressure crystal chemistry*, p.257, 2000.
- [7] High-Resolution Graphics, Disponível em:  
<<http://www.camsoft.co.kr/CrystalMaker/graphics/hires.htm>>. Acessado em: 23/05/2011.
- [8] CALLEN, H.B. *Thermodynamics and an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*. 2ª ed. New York: John Wiley, 1985.
- [9] DOVE, M.T. *et al.* Rigid unit modes in frameworks structures: theory, experiment and applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. p. 1, 2000.
- [10] HALLYDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. *Fundamentos de Física*. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC. 2002.
- [11] The Lennard-Jones potential. Disponível em:  
<<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/stiffness-of-rubber/lennard-jones.php>>. Acessado em: 02/06/2011.
- [12] CALLISTER, W.D., *Materials Science and Engeneering An Introduction*. . New York: John Wiley & Sons, 1991.
- [13] RICHERSON, D .W. *T hermal properties. in Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*. 3ª ed. Boca Raton: Taylor & Francis. p. 135-158, 2006.

- [14] PRYDE, A.K.A. *et al.* Origin of the negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 8, p. 10973-10982, 1996.
- [15] EVANS, J.S.O., MARY, T.A., SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion materials. *Phys. Rev. B*, v. 241/243 p. 311-316, 1998.
- [16] GOODWIN A. L., K., A. J. Negative thermal expansion and low-frequency modes in cyanide-bridged framework materials. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 140301, 2005.
- [17] SHARMA, S.M., SIKKA, S.K. Pressure induced amorphization of materials. *Prog. Mater. Sci.*, v. 40, p. 1-77, 1996.
- [18] SIKKA, S.K. Negative thermal expansion and its relation to high pressures. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 16, p. S1033-S1039, 2004.
- [19] VARN, D.P., CANRIGHT, G. S. The crystal problem for polytypes. *Acta Crystallographica A*. v. 57, p. 4-19, 2001.
- [20] PONYATOVSKY, E.G., BARKALOV, O. I., Pressure-induced amorphous phases. *Mater. Sci. Rep.* v. 8, p. 147–191, 1992.
- [21] UMEMOTO, K. *et al.* Anomalous Pressure-Induced Transition(s) in Ice XI. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92(10), p. 105502-1, 2004.
- [22] SECCO, R.A., LIU, H., IMANAKA, N., ADACHI, G. Pressure-induced amorphization in negative thermal expansion  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ . *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 20, p. 1339-1340, 2001.
- [23] CARLSON, S., ANDERSEN, A.M.K. High-pressure properties of  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *J. Appl. Cryst.*, v. 34, p. 7-12, 2001.
- [24] ARORA, A.K., OKADA, T., YAGI, T., Structural analysis of pressure-amorphized tungstate. *Phys. Rev. B*, v. 81, 134103, p. 1-6, 2010.
- [25] ARORA, A.K. *et al.* The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 16, p. 1025-1031, 2004.
- [26] RAVINDRAN, T.R., ARORA, A.K., MARY, T.A. High-pressure Raman spectroscopy study of zirconium tungstate. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 13, p. 11573-11588, 2001.
- [27] CATAFESTA, J. *Comportamento estrutural sob altas pressões de materiais com expansão termina anômala*. 2011. Tese (Doutorado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [28] CHAPMAN, K.W., CHUPAS, P.J., KEPERT, C.J., Direct observation of a transverse vibrational mechanism for negative thermal expansion in  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ : an atomic pair distribution function analysis. *J. Am. Chem. Soc.* v. 127, p. 15630-15636, 2005.

- [29] POSWAL, H.K. *et al.* Structural phase transitions in  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  under high pressures. *J. Solid State Chem.*, v. 182, p. 136-140, 2009.
- [30] CONTERIO, M.J., *et al.* Local structure in  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ : colossal thermal expansion, rigid unit modes and argentophilic interactions. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 20, p. 255225, 2008.
- [31] GOODWIN A. L. *et al.* Colossal positive and negative thermal expansion in the framework material  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . *Science*, v. 319, 794-797, 2008.
- [32] GOODWIN, A. L., KEEN, D. A., TUCKER, M. G. Large negative linear compressibility of  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . *PNAS*, v. 105(48), 18708-18713, 2008.
- [33] JAYARAMAN, A., Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys*, New York, v. 55, n.1, p. 65-108, 1983.
- [34] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 46, n. 8, p. 973-979, 1975.
- [35] PIERMARINI, G.J., BLOCK, S., BARNETT, J. D., FORMAN, R. A., Calibration of the pressure dependence of the  $R_1$  ruby fluorescence line to 195 Kba. *J. Appl. Phys.*, v. 46, n. 6, p. 2774-2780, 1975.
- [36] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H., Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 17, p. 39-52, 2004.
- [37] COATES, J. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for infrared and Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc. Rev.*, New York, v. 33, p. 267-425, 1998.
- [38] DURIG, J. R.; SULLIVAN, J. F. Vibrational spectroscopy, Fourier transforms and analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.*, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 104-106, 1990.
- [39] EIKREM, L. O. Process Fourier transform infrared spectroscopy. *Trends Anal. Chem.*, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 107-109, 1990.
- [40] FERREIRA, M. M. C. *et al.* Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- [41] Bomem Hartmann & Braun, The Michelson Series FT-IR Spectrometer, Users Guide, Quebec, Canada, p. 5-3, 1994.
- [42] RAVINDRAN, T.R., ARORA, A.K., SAIRAM, T.N., A spectroscopic resolution of the structure of  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ . *J. Raman Spectroscopic*, v. 38, p. 283-287, 2007.
- [43] HOSKINS, B.F., ROBSON, R., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  and  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  structures and the

synthesis and structures of diamond-related frameworks  $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$  and  $CuI[4, 4', 4'', 4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane]BF<sub>4</sub>.x C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 112 (4), p. 1546–1554, 1990.

[44] PROST, R., The influence of the Christiansen effect on I.R. spectra of powders. *Clays and Clays Minerals*, v. 21, p. 363-368, 1973.

[45] MAYO, D. W., MILLER, F. A., HANNAH, R. W., *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*, Ed. Wiley. Hoboken, p. 96, 2004.

[46] FERRARI, A.C., *New Diamond Front. Carbon Technol.* v. 14, p. 87-108, 2004.

[47] CHEN, L.Y., CHENG, C.Y., HONG, F.C.N., *Diamond Relat. Mater.* 2002, 11, 1172.