

# Transições de Fase em Compostos com Estrutura de Pirocloro de Defeito em Altas Pressões

Cláudio A. Perottoni\*<sup>†</sup>, João J. A. H. da Jornada<sup>††</sup>

## Resumo

Neste artigo, a influência da pressão e da temperatura sobre quatro compostos com estrutura de pirocloro de defeito ( $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ ,  $\text{RbNbWO}_6$ ,  $\text{CsNbWO}_6$  e  $\text{p-WO}_3$ ) é explorada por meio de difração de raios X, espectroscopia vibracional (Raman e de absorção no infravermelho) e simulação computacional. Foram observadas várias transições estruturais e uma inusitada reação de inserção com aumento de volume em altas pressões. Este comportamento é racionalizado em termos da natureza e do raio iônico do cátion presente no interior das cavidades da estrutura destes pirocloros.

## Palavras-chave

pirocloro de defeito, alta pressão, transição de fase

# Pressure-induced Phase Transitions in Defect Pyrochlores

## Abstract

In this paper the influence of pressure and temperature on four compounds with defect pyrochlore structure ( $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ ,  $\text{RbNbWO}_6$ ,  $\text{CsNbWO}_6$  and  $\text{p-WO}_3$ ) is explored by means of X-ray diffraction, vibrational (Raman and infrared absorption) spectroscopy and computer simulations. Several structural transitions were observed, including an unusual insertion reaction with volume increase at high pressures. This latter transition is further explored to reveal the influence on the transition pressure of the nature and ionic radius of the cation residing inside the cages formed by the pyrochlore framework.

## Keywords

defect pyrochlore, high pressure, phase transition

## I. A ESTRUTURA DE PIROCLORO

Compostos com estrutura de pirocloro, cuja fórmula estequiométrica mais geral é  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$ , têm sido objeto de estudo desde os primeiros trabalhos com o mineral piroclorita,  $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$  [1]. Na fórmula geral, A representa um cátion com raio iônico relativamente grande (Na, K, Rb, Cs, Ca, Cd, Tl, Pb, Sc, Lu, Yb, etc.), B representa um cátion de menor raio iônico (Ti, Nb, V, W, Ta, Re, Ru, etc.), X é  $\text{O}^{-2}$  ou  $\text{F}^-$  e X' pode ser  $\text{O}^{-2}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , entre outros [2]–[5]. Esta classe de compostos exhibe propriedades físicas interessantes, dentre as quais se destacam a ferroeletricidade e a condução iônica. Esta última propriedade possibilita sua utilização em celas de combustão e outros dispositivos similares [6]–[8].

A estrutura de pirocloro  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$  (grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , número de fórmulas mínimas por cela unitária, Z, igual a 8) é usualmente descrita em termos de um arranjo de octaedros de oxigênio (ânion X mais comum), unidos entre si pelos vértices

[4], [5]. No centro (ou próximo a este) de cada octaedro há um cátion B. O arranjo tridimensional destas estruturas octaédricas dá origem a cavidades, no interior das quais se encontram os íons X', tetraedricamente coordenados pelos íons A. Como estas cavidades se encontram interconectadas, pode haver condução iônica quando estes materiais são sujeitos a um campo elétrico externo [5].

Além dos pirocloros com estequiometria completa, são conhecidos diversos pirocloros de defeito, com estequiometria  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$  [2],  $\text{AB}_2\text{X}_6$  [9]–[12] e  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'_{1-y}$  [13], nos quais nem todos os sítios são ocupados. A Fig. 1 representa a estrutura de pirocloro  $\text{AB}_2\text{O}_6$  e ilustra a maneira pela qual os octaedros de oxigênio se interligam formando cavidades. Nesta ilustração, pode-se perceber como as cavidades são interconectadas através de *gargalos* hexagonais.

Genericamente falando, a posição ocupada pelo cátion A no interior das cavidades dos pirocloros (Fig. 2) é determinada fundamentalmente pelo raio iônico do cátion e pelo balanço sutil entre a interação coulombiana e a repulsão de curto alcance entre este e os átomos vizinhos, incluindo os átomos de oxigênio do *framework* e os cátions das cavidades contíguas. Na ausência do íon X', o cátion A pode ocupar o sítio 8b do grupo  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , em compostos do tipo  $\text{AB}_2\text{X}_6$  [10], o sítio 16d (como em  $\text{NaNbWO}_6$  [2]), ou a posição mais geral 32e [12]. A estrutura ideal dos pirocloros de defeito  $\text{AB}_2\text{X}_6$  (grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , Z=8) possui, além do parâmetro de

Instituto de Materiais Cerâmicos, Universidade de Caxias do Sul, 95765-000 Bom Princípio – RS, Brasil\* ; Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil<sup>†</sup>; Inmetro, Av. N. Sra. das Graças, 50 - Xerém, 25250-020 Duque de Caxias – RJ, Brasil<sup>††</sup>

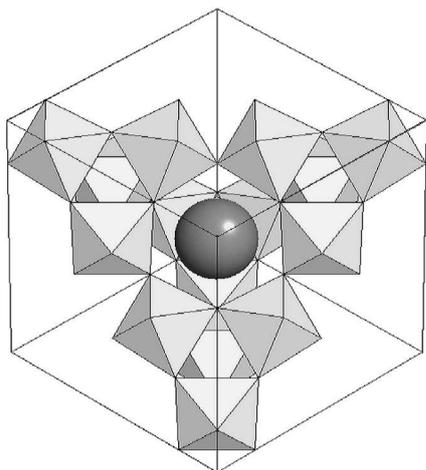


Fig. 1: Estrutura de pirocloro AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - vista normal ao plano (111). Observe, no interior da cavidade, o íon A<sup>+</sup> (círculo escuro). No centro (ou próximo deste) de cada octaedro encontra-se o cátion B (não representado nesta figura). Os vértices dos octaedros correspondem às posições ocupadas pelos átomos de oxigênio.

rede, apenas um parâmetro livre, que determina a posição do oxigênio no sítio 48f (x,1/8,1/8). Os octaedros de oxigênio são regulares quando o parâmetro livre da posição 48f, do grupo espacial Fd $\bar{3}$ m, é igual a 5/16 = 0.312 [14], [15].

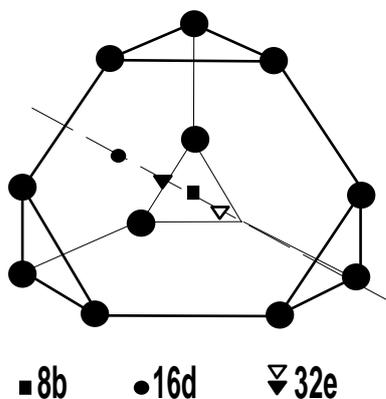


Fig. 2: Sítios cristalográficos do grupo espacial Fd $\bar{3}$ m, localizados no interior das cavidades formadas pelo arranjo de octaedros de oxigênio. Os átomos de oxigênio são aqui representados pelos círculos escuros. Adaptado da Ref. [7].

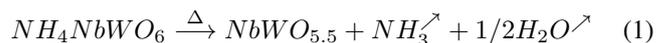
Grande parte do interesse na aplicação de altas pressões no estudo de pirocloros se restringiu à síntese destes materiais. No entanto, Jayaraman *et al.* [16] sugerem que a estrutura de pirocloro oferece toda uma gama de efeitos físicos interessantes em altas pressões, incluindo transições estruturais e formação de fases vítreas.

No que segue, serão tratados em maior detalhe os pirocloros de defeito com estequiometria ANbWO<sub>6</sub> (A = NH<sub>4</sub>, Rb, Cs) e o caso limite de pirocloro de defeito, p-WO<sub>3</sub>.

## II. SÍNTESE E ESTRUTURA DO COMPOSTO NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub>

O composto NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub> foi produzido por troca iônica, por substituição topoquímica, a partir do composto homólogo

RbNbWO<sub>6</sub>, seguindo o procedimento descrito em detalhe por Brunner [17] e resumido na Fig. 3. As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas no Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg, Alemanha. A análise química das amostras de NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub>, feita com a microsonda eletrônica do Instituto de Geologia da UFRGS, indicou um resíduo de cerca de 1.4% em massa de rubídio, após a troca iônica. A análise termogravimétrica do pirocloro de amônio indicou uma perda de massa de 6.28% até 950 K. Da equação de decomposição térmica do tungstoniobato de amônio [18],



espera-se uma perda de massa de 6.60% quando o pirocloro de amônio se decompõe. A diferença com o valor obtido pode ser explicada pela presença residual de rubídio, na forma de RbCO<sub>3</sub> (ou óxido de rubídio) e RbNbWO<sub>6</sub>. Este último provavelmente está concentrado na região central dos grãos, onde a troca iônica pode não ter se processado eficientemente. Estas impurezas foram levadas em conta na análise de Rietveld do difratograma do tungstoniobato de amônio (conforme descrito na próxima seção).

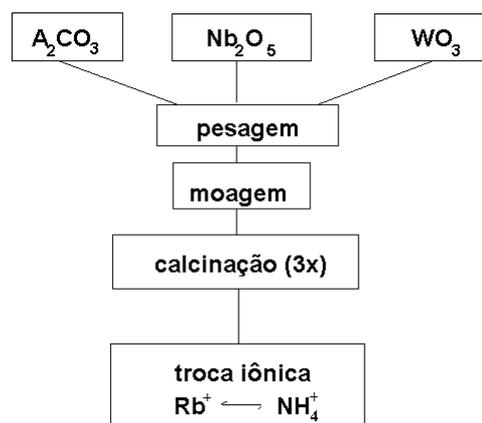


Fig. 3: Rota de síntese do composto NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub>. No caso específico das amostras utilizadas neste trabalho, "A" representa o cátion Rb<sup>+</sup>, no caso do RbNbWO<sub>6</sub>, ou Cs<sup>+</sup>, no caso do CsNbWO<sub>6</sub>. A calcinação, a 1000°C, é repetida três vezes antes da troca iônica, num banho de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> fundido, a 200°C [7], [17].

Inicialmente este composto havia sido estudado exclusivamente visando sua caracterização como condutor de íons, mais especificamente, como condutor protônico [6], [7], [19]. Sua estrutura à pressão e temperatura ambiente é usualmente descrita em termos do grupo espacial de simetria Fd $\bar{3}$ m, com 8 unidades de NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub> por cela unitária [6], [20]. Os átomos de tungstênio (W) e nióbio (Nb) ocupam, aleatoriamente, e em igual proporção, as posições equivalentes do sítio 16c, no centro dos octaedros de oxigênio. Estes, por sua vez, ocupam o sítio 48f (x,1/8,1/8), com x ≈ 0.31. Segundo Kuntz e Tomandl [6], [20], os átomos de hidrogênio (ou deutério, no caso das amostras utilizadas para difração de nêutrons) ocupam 1/3 das posições equivalentes do sítio 96g (x,x,y) e encontram-se alinhados com os oxigênios mais próximos. De acordo com os mesmos autores, a distância

N-O no pirocloro  $\text{ND}_4\text{NbWO}_6$  é de  $3.234(1)$  Å e o ângulo N-D...O é de aproximadamente  $175.2^\circ$ , o que conduz a uma distância D...O igual a  $2.146$  Å. A distância N-O se encontra próxima do limite superior do intervalo comumente aceito para formação de pontes de hidrogênio N-H...O em compostos nitrogenados, entre  $2.73 \pm 0.10$  Å e  $3.22 \pm 0.10$  Å [21]. A análise de difração de nêutrons do composto deuterado [20], assim como os resultados de ressonância magnética nuclear [22], sugerem que o íon amônio forma ligações de hidrogênio com os oxigênios mais próximos. No entanto, esta interação não é forte o suficiente para impedir que o íon  $\text{NH}_4^+$  apresente uma certa liberdade rotacional e translacional, no interior das cavidades do pirocloro. De fato, o alto valor do parâmetro de deslocamento atômico [23] associado ao átomo de nitrogênio ( $B=8.8$  Å<sup>2</sup>, a 300 K [6], [20]), obtido da análise de difração de nêutrons, é um indicativo de que o desvio quadrático médio da posição de equilíbrio, no centro da cavidade, é relativamente grande. Assim, o conjunto de resultados experimentais sugere que o íon amônio interage dinamicamente com o oxigênio do *framework*, mediante contínua formação e quebra de ligações de hidrogênio. Esta interação permitiria o transporte de prótons assistida pelos átomos de oxigênio do *framework* [20], [22]. Basicamente, as mesmas conclusões são válidas também para o pirocloro homólogo,  $\text{NH}_4\text{TaWO}_6/\text{ND}_4\text{TaWO}_6$  [24]. Mais adiante veremos como os resultados de espectroscopia vibracional suportam a hipótese da formação de ligações de hidrogênio N-H...O no pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ .

#### A. Revisitando a estrutura de pirocloro [25]

A amostra de  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  utilizada neste trabalho foi caracterizada, à pressão e temperatura ambiente, por difração de raios X. Os dados de difração foram obtidos em um difratômetro Siemens D500, equipado com um tubo de cobre operando a 35 kV e 10 mA. O arranjo experimental ainda incluiu um conjunto de fendas Soller no feixe primário, assim como duas fendas de divergência de  $1^\circ$ , uma fenda de recepção de  $1^\circ$ , fendas de espalhamento de  $0.15^\circ$  e um monocromador de grafite no feixe secundário. A análise de Rietveld dos difratogramas de raios X [26]–[28] foi feita com auxílio do programa Fullprof [29]. De modo a incluir os efeitos da divergência axial no modelo refinado (particularmente visível no pico 111, em torno de  $2\theta = 14^\circ$ ), o perfil dos picos de difração foi ajustado por uma função do tipo pseudo-Voigt convoluída com uma função de divergência axial [30], [31]. As intensidades foram corrigidas para a presença de um monocromador de grafite no feixe secundário e o perfil dos picos foi calculado numa extensão de 15 vezes a largura à meia altura, à direita e à esquerda da posição central. O ajuste fino da assimetria dos picos de difração abaixo de  $30^\circ$  ( $2\theta$  Cu K $\alpha$ ) foi feito ajustando os parâmetros da função de assimetria de Bézar e Baldinozzi [32].

O padrão de difração de raios X à temperatura ambiente do pirocloro de amônio, junto com o padrão simulado tendo por base o grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , tal como proposto na literatura [6], encontram-se na Fig. 4.

Como se pode inferir a partir da análise da Fig. 4, a qualidade do ajuste entre o difratograma simulado e o experimental é bastante razoável. Aparentemente, todas as

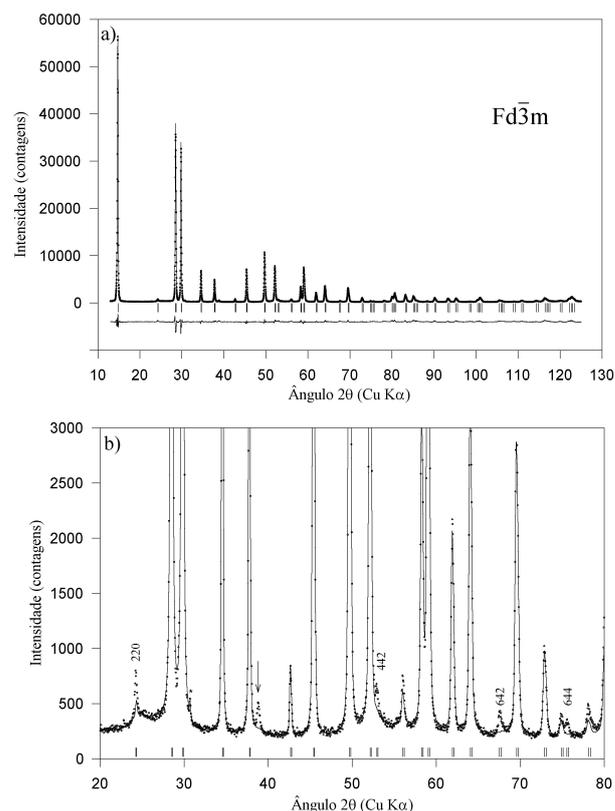


Fig. 4: (a) Difratograma do pirocloro de amônio,  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  em condições ambiente. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que a linha sólida representa o perfil refinado de acordo com o grupo espacial de simetria  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . A linha contínua, abaixo, é a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As pequenas marcas verticais indicam as posições esperadas dos picos permitidos no grupo  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . (b) Vista expandida de (a), indicando os picos relevantes que não são adequadamente descritos com o modelo estrutural proposto na literatura. O asterisco, em torno de  $30^\circ$ , marca a posição do pico mais intenso da impureza de  $\text{RbCO}_3$  presente na amostra. A seta indica o pico 420, que viola a condição  $(hk0)$ :  $h + k = 4n$ , do grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .

reflexões foram indexadas segundo uma rede de Bravais cúbica de face centrada e grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Entretanto, um olhar mais atento revela um pequeno pico de difração, em  $2\theta = 38.8^\circ$ , que não é permitido pelas condições de extinção do grupo  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  [33]. O novo pico de difração pôde ser indexado como 420, de acordo com a mesma rede cúbica de face centrada e mesmo parâmetro de rede. Além dele, há outros picos de difração cuja intensidade experimental é superior à prevista de acordo com o grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , de índices 220, 442(600), 642 e 644(820). Nenhum destes picos pôde ser atribuído aos precursores (reagentes químicos) na síntese do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . Esta observação nos levou a empreender uma análise mais detalhada da estrutura deste composto à temperatura e pressão ambiente.

De modo a obter maiores subsídios para a correta atribuição do grupo espacial de simetria do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  à pressão e temperatura ambiente, foram feitas medidas de difração de raios X em diferentes temperaturas, de modo a observar o efeito sobre os picos de Bragg que violam as regras de

seleção do grupo espacial de simetria  $Fd\bar{3}m$ . As medidas foram feitas com auxílio de um acessório do difratômetro Siemens D500, que consiste num porta-amostra refrigerado com nitrogênio líquido. A temperatura é mantida constante (dentro de  $\pm 0.1$  K) mediante o uso simultâneo de um aquecedor resistivo, montado no interior de uma câmara de vácuo. Este acessório permite a realização de experimentos em temperaturas de 90 K a 600 K. Nas medidas com  $NH_4NbWO_6$ , o difratograma foi adquirido no intervalo angular de  $36^\circ$  a  $40^\circ$  ( $2\theta$  Cu  $K\alpha$ ), com passo de  $0.02^\circ$  e 4 segundos de tempo de integração, em intervalos regulares de temperatura entre 94 K e 533 K. Acima desta temperatura a amostra de tungstoniobato de amônio começa a se decompor. No limite superior de temperatura o tempo de aquisição foi estendido para 20 segundos por passo do goniômetro. Neste intervalo angular são observados os picos 331 e 420, cujas intensidades integradas foram obtidas mediante o ajuste de um par de funções do tipo pseudo-Voigt aos dados experimentais. Adicionalmente, um difratograma de  $10^\circ$  a  $140^\circ$  foi adquirido a cada temperatura, com um tempo de integração reduzido, de modo a permitir a observação de eventuais transições de fase estruturais e, também, para obter a dependência com a temperatura do parâmetro de rede do pirocloro  $NH_4NbWO_6$ . Nestas medidas foi empregado níquel em pó como padrão interno, para compensar eventuais efeitos da variação da temperatura sobre os parâmetros geométricos da difração.

A intensidade de vários picos de Bragg diminui sensivelmente à medida em que a temperatura é elevada, como pode ser visto na Fig. 5. Apesar de os picos 442 e 644 serem permitidos pela condição geral do grupo  $Fd\bar{3}m$ , eles são proibidos para esta estrutura em particular, pois cumprem simultaneamente com as condições de extinção associadas aos sítios ocupados pelos metais, nitrogênio e oxigênio.

A diminuição com a temperatura da intensidade do pico 420, ilustrada na Fig. 5, é contínua no intervalo de temperatura entre 250 e 533 K, tendendo a zero em altas temperaturas. Este comportamento é inteiramente reversível e, aparentemente, sem histerese. Acima de 250 K, nenhum evento que pudesse ser associado a uma transição descontínua foi observado nos resultados de análise térmica diferencial do  $NH_4NbWO_6$  (veja adiante, Fig. 21), confirmando os resultados anteriores de Groult, Michel e Raveau [18]. Estas observações são condizentes com uma transição contínua, de segunda ordem, entre a fase observada à temperatura ambiente e uma fase mais simétrica, de alta temperatura, cujo difratograma está de acordo com as condições de extinção do grupo  $Fd\bar{3}m$ . A observação de uma transição de segunda ordem entre estas duas fases impõe algumas restrições sobre os possíveis grupos espaciais da fase observada à temperatura ambiente, que deve ser um subgrupo de  $Fd\bar{3}m$  [34]–[37].

Conforme Kovalev [38], as possíveis mudanças de simetria do grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  em uma transição de fase de segunda ordem conduzem aos seguintes subgrupos cúbicos de face centrada:  $F23$ ,  $F4_132$ ,  $Fd3$  e  $F\bar{4}3m$ . Destes quatro, apenas dois ( $F\bar{4}3m$  e  $F23$ ) permitem as reflexões de índices 420 e 640, pois os subgrupos  $Fd3$  e  $F4_132$  não possibilitam o aparecimento de novos picos, além daqueles já permitidos pelo grupo mais simétrico,  $Fd\bar{3}m$ . O grupo  $F23$  pode ser obtido de  $F\bar{4}3m$  pela eliminação de alguns operadores de simetria, no caso, seis reflexões impróprias ( $S_4$ ) e seis planos

de simetria ( $\sigma_d$ ) e constitui, portanto, um subgrupo de  $F\bar{4}3m$ . De modo a evitar a utilização de um grupo de simetria desnecessariamente baixa, optou-se pelo grupo  $F\bar{4}3m$  como provável grupo espacial de simetria do composto  $NH_4NbWO_6$  à pressão e temperatura ambiente [39]. Esta escolha cumpre com as condições de Landau e Lifshitz para uma transição de fase de segunda ordem. Em particular, a análise de grupo fator do tungstoniobato de amônio revela a presença da representação irreduzível  $A_{2u}$ , associada à transição  $Fd\bar{3}m \rightarrow F\bar{4}3m$ , na estrutura da fase de alta simetria [40].

A dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420 (Fig. 5) pode ser descrita por meio de uma lei de potência [41]

$$I \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\chi \quad (2)$$

O ajuste da expressão (2) aos dados experimentais resulta numa temperatura  $T_c = 455 \pm 11$  K para a transição  $F\bar{4}3m \rightarrow Fd\bar{3}m$  e um expoente  $\chi = 0.68 \pm 0.1$ . É provável que o exato valor de  $T_c$  dependa do grau de pureza da amostra, particularmente da presença de  $RbNbWO_6$  e água de hidratação. Estes fatores também podem estar associados à presença de um resquício do pico 420 acima da temperatura de transição.

A presença de água de hidratação no pirocloro de amônio foi detectada em medidas de absorção no infravermelho. Para tanto, empregou-se a técnica de dispersão da amostra em uma pastilha de KBr seco. As medidas foram feitas com um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Bomem MB100, equipado com um detector de triglicina difosfato (DTGS), no intervalo espectral de 350 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . No espectro de absorção no infravermelho à temperatura ambiente (Fig. 6) pode-se observar a banda de estiramento O–H ao redor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  e também a pequena banda de deformação angular HÔH em torno de  $1660\text{ cm}^{-1}$ . A presença de água residual no pirocloro de amônio é consistente com o fato já conhecido de que os pirocloros de defeito  $AB_2O_6$  são higroscópicos, em maior ou menor grau, dependendo da natureza do cátion A [2], [42], [43].

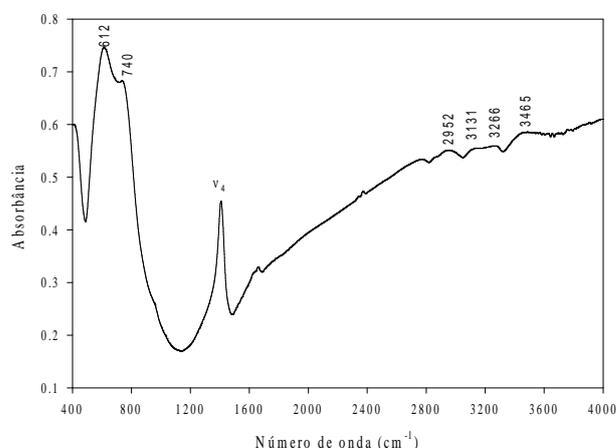


Fig. 6: Espectro de absorção no infravermelho do pirocloro  $NH_4NbWO_6$ , disperso em uma pastilha de KBr. As posições dos picos mais proeminentes estão assinaladas no espectro, juntamente com o pico correspondente ao modo  $\nu_4$  do íon  $NH_4^+$ , em torno de  $1410\text{ cm}^{-1}$ .

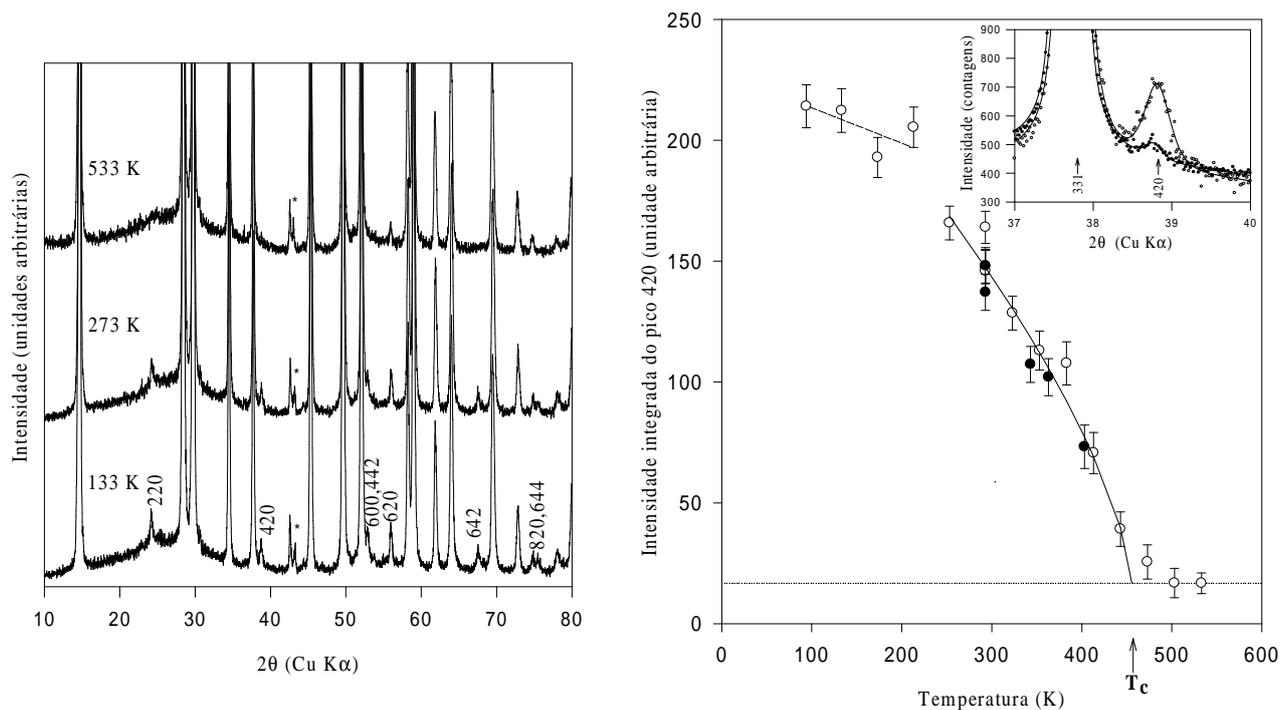


Fig. 5: À esquerda: Evolução do padrão de difração do tungstoniobato de amônio com a temperatura. Observe a gradual diminuição da intensidade dos picos identificados pelos seus índices de Miller, com o aumento da temperatura. O asterisco marca um pico de difração do suporte da amostra. À direita: Dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420 do tungstoniobato de amônio. Os círculos escuros indicam os resultados obtidos durante o resfriamento, em vácuo, da amostra previamente aquecida até 530 K. A linha sólida representa o ajuste da expressão (2) aos dados experimentais. A extrapolação dos dados indica a temperatura de transição ( $T_c$ ) para a fase centrossimétrica de alta temperatura,  $Fd\bar{3}m$ . O detalhe no canto superior direito mostra uma vista expandida do difratograma do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , ilustrando a qualidade do ajuste dos picos 331 e 420 em duas temperaturas distintas (os círculos abertos representam os dados obtidos a  $T=293$  K, e os círculos escuros a  $T=533$  K).

Esta água de hidratação foi irreversivelmente expulsa das cavidades do pirocloro quando a amostra foi aquecida a 520 K por 1 h, tal como pôde-se verificar no espectro de infravermelho da amostra processada nestas condições. Este tratamento térmico foi feito em uma cela equipada com janelas de NaCl e um aquecedor resistivo, de tal forma que a amostra pudesse ser aquecida em vácuo e mantida nestas condições para posterior aquisição do espectro de absorção no infravermelho [44]. Portanto, como os difratogramas em alta temperatura também foram adquiridos em uma câmara de vácuo, a reversibilidade da dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420, ilustrada na Fig. 5, implica que o traço de água residual no pirocloro de amônio não desempenha um papel essencial na transição  $F\bar{4}3m \rightarrow Fd\bar{3}m$ .

De posse de uma nova proposta para o grupo espacial de simetria para o tungstoniobato de amônio, procedeu-se à uma nova análise de Rietveld do difratograma de raios X deste composto à pressão e temperatura ambiente. O bom acordo entre o padrão de difração de raios X experimental do tungstoniobato de amônio e o padrão calculado de acordo com o grupo espacial de simetria  $F\bar{4}3m$  pode ser observado na Fig. 7. Os detalhes da análise de Rietveld estão resumidos na Tabela I, enquanto que os resultados (posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômicos) podem ser apreciados na Tabela II. Os átomos de hidrogênio dos íons amônio não foram levados em conta no modelo estrutural devido

ao seu baixo fator de espalhamento atômico de raios X. A posição e os fatores de deslocamento atômico anisotrópico dos íons  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{W}^{6+}$  foram refinados mantendo um vínculo de igualdade para ambos os cátions. A estrutura cristalina do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , de acordo com os parâmetros obtidos da análise de Rietveld do difratograma de raios X da amostra em pó, está representada na Fig. 8.

Durante o processo de refinamento da estrutura, ficou evidente que um melhor ajuste entre o padrão de difração calculado e o experimental só poderia ser obtido relaxando a posição especial ocupada pelos íons amônio. Procedendo desta forma, o ajuste convergiu de tal forma que os átomos de nitrogênio ficaram deslocados das posições especiais 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) e 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ), passando a ocupar parcialmente dois sítios 16e ( $x, x, x$ ), com  $x=0.511(2)$  e  $x=0.797(2)$ , respectivamente. Por causa da alta correlação entre o parâmetro livre do sítio 16e e o fator de deslocamento isotrópico do nitrogênio, estes parâmetros foram refinados sequencialmente, um de cada vez, repetidas vezes. O valor relativamente pequeno do fator de deslocamento atômico do nitrogênio,  $B=1.1\text{Å}^2$ , é um artefato do processo de ajuste, que busca compensar a distribuição estatística dos íons  $\text{NH}_4^+$  entre várias posições equivalentes nos dois sítios 16e parcialmente ocupados. Quando o refinamento da estrutura é feito mantendo-se os íons amônio fixos nos sítios 4b e 4d, o valor do fator de deslocamento atômico isotrópico

TABELA II: Simetria dos sítios, fator de ocupação, posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômicos obtidos da análise de Rietveld do difratograma de raios X do tungstoniobato de amônio.

Átomo	Sítio	Ocupação <sup>a</sup>	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Nb	16e	0.5	0.1290(1)	0.1290(1)	0.1290(1)	1.7 <sup>b</sup>
W	16e	0.5	0.1290(1)	0.1290(1)	0.1290(1)	1.7 <sup>b</sup>
N(1)	16e	0.25	0.511(2)	0.511(2)	0.511(2)	1.1(4)
N(2)	16e	0.25	0.797(2)	0.797(2)	0.797(2)	1.1(4)
O(1)	24f	1.0	0.184(1)	0	0	1.4(1)
O(2)	24g	1.0	0.445(1)	1/4	1/4	1.4(1)

$\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 0.0040(1)$ ;  $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = -0.0028(1)$

TABELA I: Detalhes da análise de Rietveld do difratograma de raios X em pó do pirocloro de amônio.

Intervalo de medida (graus 2 $\theta$ )	13.02 - 125.00
Passo do goniômetro (graus 2 $\theta$ )	0.02
Tempo de aquisição/ponto (s)	20
Correção de ponto-zero (graus 2 $\theta$ )	-0.0255(4)
Simetria	Cúbica
Grupo espacial, Z	F $\bar{4}3m$ , 8
Parâmetro de rede a(Å)	10.3755(6)
Massa molecular (g/mol)	390.77
Densidade teórica $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.65
Dependência angular da largura a meia altura <sup>a</sup>	
U	0.1362(9)
V	-0.005(2)
W	0.0222(2)
No. de picos de difração	138
No. de parâmetros refinados	21
Fatores de qualidade do ajuste <sup>b</sup> (%)	
R <sub>p</sub>	5.2
R <sub>wp</sub>	7.3
$\chi^2$	4.3

$${}^b R_p = 100 \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum |y_i(\text{obs})|}$$

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2}$$

$$\text{onde } w_i = 1/y_i(\text{obs}).$$

do nitrogênio converge para  $8.7 \pm 0.5 \text{ \AA}^2$ , muito próximo do valor obtido por Kuntz a partir de resultados de difração de nêutrons,  $B = 8.8 \pm 0.2 \text{ \AA}^2$  [6]. Esta conclusão é suportada pela observação que os picos Raman ativos  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do íon amônio, em torno de 1671 e 1410  $\text{cm}^{-1}$  (veja Fig. 13 adiante), são ambos relativamente alargados, devido à excursão dos íons  $\text{NH}_4^+$  em torno da posição de equilíbrio, no interior das cavidades do pirocloro, e da conseqüente formação de ligações de hidrogênio, com variados graus de intensidade, com os oxigênios do *framework* [45].

O refinamento dos fatores de deslocamento atômico anisotrópico dos íons Nb/W converge para valores tais que a matriz dos coeficientes  $\beta_{ij}$  apresenta um autovalor negativo, próximo de zero. Este resultado não-físico deve-se, provavelmente, a uma deficiência do modelo estrutural refinado, que não inclui a possibilidade de ordenamento dos cátions Nb/W na subrede  $\text{B}_2\text{O}_6$ , tal como freqüentemente encontrado em perovskitas  $\text{ABO}_3$ , quando o sítio B é ocupado por cátions de raio e carga distintos [46].

No padrão de difração do tungstoniobato de amônio efetivamente há evidências de que algum tipo de ordem de curto alcance está afetando a largura e a intensidade de alguns picos de difração. Isto pode ser apreciado na Fig. 9, onde a largura a meia altura FWHM (da sigla em inglês para Full-Width-at-Half-Maximum) de vários picos de

difração, ajustados individualmente com uma função do tipo pseudo-Voigt, é representada como uma função do ângulo de difração. Além do pirocloro de amônio, a Fig. 9 apresenta a dependência angular da largura a meia altura dos picos de difração do  $\text{RbNbWO}_6$  e de um padrão para determinação da largura de linha instrumental,  $\text{LaB}_6$  (NIST SRM660 [47]). A partir do alargamento exibido pelos picos indexados no gráfico da Fig. 9, e assumindo que este alargamento é devido apenas a efeitos de tamanho [48], pode-se estimar uma dimensão da ordem de 200 Å para o tamanho dos domínios coerentes no pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . Este ordenamento poderia resultar da habilidade dos íons amônio de estabelecer pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio do *framework*, afetando indiretamente, desta forma, a posição de equilíbrio dos cátions Nb/W no interior dos octaedros de primeira coordenação. Em apoio a esta hipótese, pode-se observar que a Fig. 9 não apresenta qualquer evidência de alargamento anisotrópico no composto análogo  $\text{RbNbWO}_6$ . É razoável supor que o principal efeito deste ordenamento de curto alcance sobre os parâmetros do modelo estrutural utilizado na análise de Rietveld do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  seria manifesto através dos fatores anisotrópicos de deslocamento atômico dos cátions Nb/W, o que pode explicar o fato de a matriz de coeficientes  $\beta_{ij}$  exibir um autovalor ligeiramente negativo.

De acordo com os dados da Tabela II, os cátions Nb/W no pirocloro de amônio encontram-se deslocados  $0.072 \text{ \AA}$  do centro do octaedro de oxigênio, ao longo da direção [111]. Em geral, a magnitude deste deslocamento é influenciada pela valência e raio iônico do cátion octaedralmente coordenado [49]. O caráter acêntrico de alguns pirocloros de defeito já havia sido evidenciado por Sleight *et al.* [50] e estudos anteriores concluíram que a estrutura de pirocloro é geralmente mais complexa que aquela associada ao grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}m$  [51]–[56]. Nestes estudos, o deslocamento dos metais para fora do centro dos octaedros de primeira coordenação, em pirocloros do tipo  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$ , foi associado a um ordenamento oxigênio-vacância. Este tipo de ordenamento é comumente observado em pirocloros de defeito nos quais o cátion A é bastante polarizável, o que leva à suposição de que a polarizabilidade do cátion A desempenha um papel importante no mecanismo responsável pelo deslocamento dos cátions B do centro dos octaedros. No caso do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , em particular, a formação de ligações de hidrogênio entre os íons amônio e os átomos de oxigênio do *framework* altera o potencial local e, conseqüentemente, afeta a posição dos cátions Nb/W nas proximidades. De acordo com este modelo, o processo dinâmico de criação e destruição de ligações N-H...O contribui para a formação dos pequenos

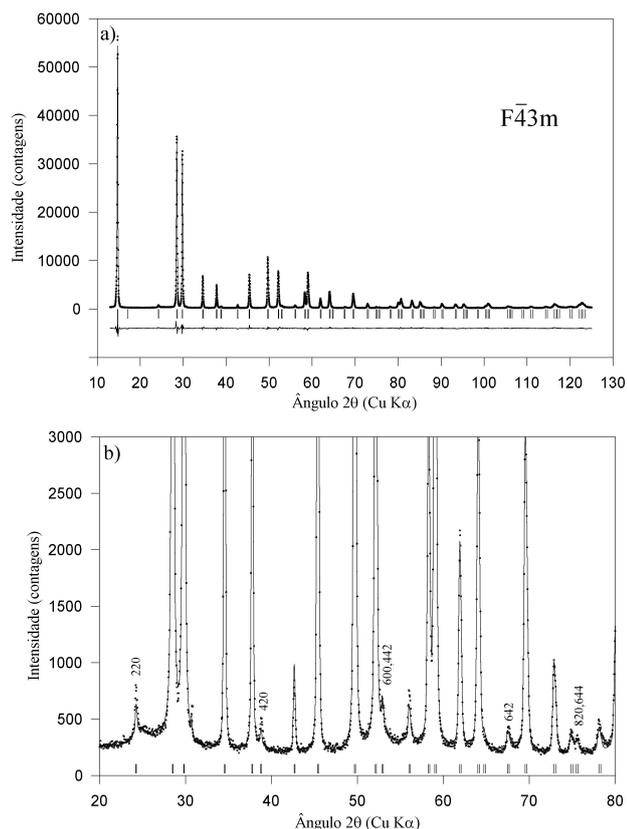


Fig. 7: (a) Resultado da análise de Rietveld do difratograma do pirocloro de amônio  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  em condições ambiente. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o perfil refinado de acordo com o grupo espacial de simetria  $F\bar{4}3m$ . A linha contínua, abaixo, é a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As pequenas marcas verticais indicam as posições esperadas dos picos permitidos no grupo  $F\bar{4}3m$ . (b) Vista expandida de (a), com a correta indexação dos picos de pequena intensidade. O asterisco marca a posição do pico mais intenso da impureza de  $\text{RbCO}_3$ .

domínios coerentes, revelados pela análise da Fig. 9, com um tamanho típico da ordem de 200 Å, que representa cerca de 10 celas unitárias. Como mostra a Fig. 9, o efeito destes pequenos domínios no difratograma do pirocloro de amônio só é perceptível nos picos de pequena intensidade, cuja presença atesta a redução de simetria do grupo  $Fd\bar{3}m$ .

Como a posição e a largura a meia altura dos picos Raman  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do íon  $\text{NH}_4^+$  (ver adiante, Fig. 13) são afetadas pela formação de ligações de hidrogênio, seria interessante acompanhar o efeito da temperatura sobre estes picos e verificar se há alguma correlação com a variação de intensidade dos picos de difração assinalados na Fig. 9. Isto ajudaria a verificar em que medida a formação de ligações de hidrogênio  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  afeta o ordenamento dos cátions Nb/W, influenciando assim na transição  $Fd\bar{3}m \rightarrow F\bar{4}3m$ . Caso esta correlação não exista, a razão provável da perda da simetria de inversão, na transição  $Fd\bar{3}m \rightarrow F\bar{4}3m$ , estaria na forma particular do potencial a que estão submetidos os cátions Nb/W no interior dos octaedros de oxigênio, cuja posição de mínimo (ou mínimos), neste caso, não deve coincidir com o

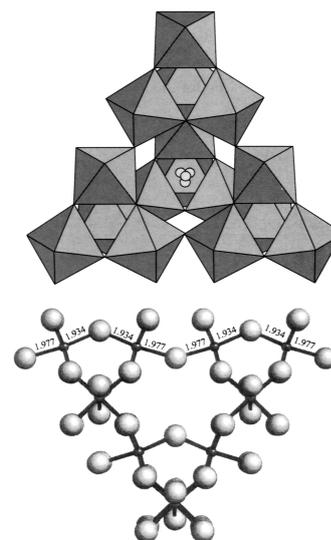


Fig. 8: Estrutura do pirocloro de amônio, grupo espacial  $F\bar{4}3m$ . No topo, vista perpendicular ao plano (111). A estrutura pode ser descrita em termos de octaedros de oxigênio que compartilham os vértices, com Nb ou W ocupando uma posição próxima ao centro. O íon  $\text{NH}_4^+$  é representado pelas pequenas esferas próximas do sítio da cavidade. Apenas 1/4 das posições equivalentes do sítio 16e são ocupadas. Abaixo: Detalhe da sub-rede  $\text{B}_2\text{O}_6$ , ilustrando o arranjo particular dos cátions Nb/W (pequenas esferas) coordenados octaedralmente pelo oxigênio (esferas grandes). As distâncias Nb/W-O são quotadas em Ångstrons.

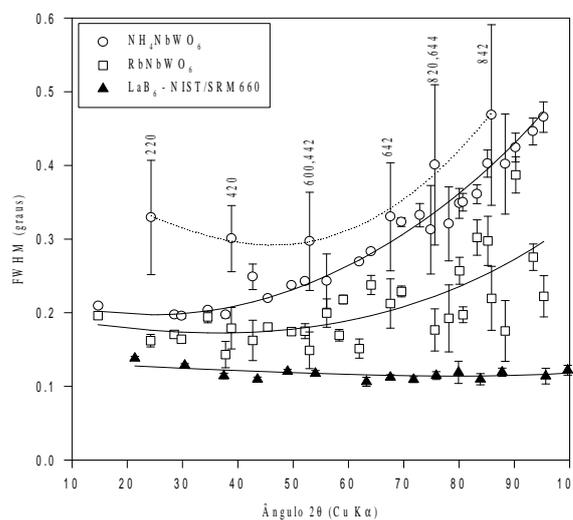


Fig. 9: Dependência angular da largura a meia altura de diversos picos de difração de raios X dos compostos  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ ,  $\text{RbNbWO}_6$  e do padrão  $\text{LaB}_6$ . Os picos do tungstoniobato de amônio que apresentam alargamento anisotrópico são identificados pelos seus índices de Miller. As linhas sólidas e pontilhada representam o ajuste da dependência angular da largura a meia altura [28], [29]. O ajuste foi feito individualmente, a cada pico, com uma função do tipo pseudo-Voigt, levando em conta as contribuições das radiações  $\text{Cu K}\alpha_1$  e  $\text{Cu K}\alpha_2$ . Os símbolos estão identificados na legenda na parte superior esquerda da figura.

centro de inversão, abaixo de  $T_c$ , independente da formação ou não de pontes de hidrogênio.

Os resultados da análise estrutural do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  à pressão e temperatura ambiente estão resumidos na ficha de número 50-1869 do Powder Diffraction File, publicado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### III. COMPORTAMENTO DO COMPOSTO $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ EM ALTAS PRESSÕES

Nesta seção será descrito brevemente o comportamento do pirocloro de amônio sob altas pressões, incluindo a reação de inserção de água em altas pressões, com aumento de volume da cela unitária do pirocloro, bem como as transições de fase estruturais, caracterizadas por medidas *in situ* de difração de raios X e espectroscopia vibracional (Raman e FTIR).

#### A. Reação de inserção de água em altas pressões

Os espectros<sup>1</sup> de difração de raios X por dispersão em energia foram obtidos usando a instrumentação já descrita [57], [58]. O pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  foi submetido a pressões de até 16 GPa, com auxílio de uma câmara de bigornas de diamantes (DAC). A influência do meio transmissor de pressão sobre a compressibilidade deste composto foi objeto de estudos anteriores [59], [60]. Estes resultados serão aqui revistos brevemente, à luz de alguns experimentos posteriores, bem como em comparação com os resultados obtidos para outros pirocloros de defeito.

A evolução do espectro de difração de raios X com a pressão pode ser observada na Fig. 10. As medidas até 7.76 GPa foram realizadas com um ângulo de espalhamento  $2\theta = 8.4^\circ$ , ou seja, com  $Ed = 84.5 \text{ keV \AA}$ . O espectro no topo da figura, obtido em 16.0 GPa, e a seqüência decrescente de pressão, foram obtidos com um ângulo  $2\theta = 11.2^\circ$ . As medidas foram feitas utilizando como meio transmissor de pressão uma mistura metanol-etanol (4:1), com exceção do espectro em 16.0 GPa, cujo meio transmissor era NaCl.

No intervalo de distância interplanar considerado ( $1.5 \leq d_{hkl} \leq 5$ ) não se observa nenhuma nova reflexão até cerca de 6 GPa. Além do deslocamento dos picos de difração, em função da diminuição do parâmetro de rede com o aumento da pressão, o único efeito observado é uma diminuição gradual da intensidade dos picos da fase de baixa pressão e o aparecimento, acima de 6 GPa, de um novo pico entre os picos 311 e 222 da fase de baixa pressão. Este processo é reversível e apresenta histerese: o espectro só volta a apresentar as características originais abaixo de 2.70 GPa.

O mesmo comportamento foi observado utilizando como meio transmissor de pressão seja uma mistura de metanol-etanol (4:1 em volume), seja NaCl. Por outro lado, quando se utiliza como meio transmissor uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1, em volume), o volume da cela unitária do composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  aumenta a partir de cerca de 2 GPa (Fig. 11), chegando inclusive a assumir um valor superior ao valor à pressão ambiente, sem maiores alterações no espectro de difração de raios X.

<sup>1</sup>Tratam-se, apropriadamente, de espectros de difração de raios X (intensidade *versus* energia) e não de difratogramas ou padrões de difração de raios X.

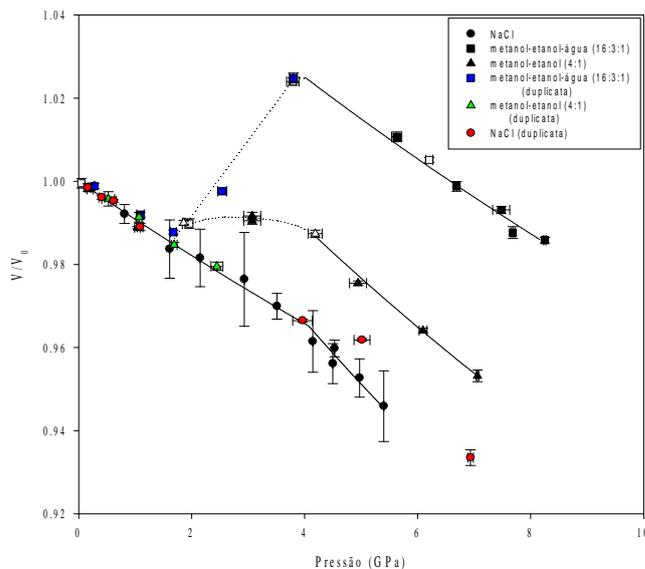


Fig. 11: Efeito de diferentes meios transmissores de pressão sobre a variação com a pressão do volume da cela unitária do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . Símbolos claros e escuros referem à seqüência de aumento e diminuição da pressão, respectivamente. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. Os pontos vermelhos, não interligados por linhas, obtidos com meio transmissor NaCl, serão discutidos adiante.

Este efeito, inédito na literatura, foi sistemática e cuidadosamente verificado, de modo a demonstrar inequivocamente que não se tratava de um problema com o equipamento de medição. De fato, mesmo uma pequena variação angular, da ordem de dois centésimos de grau, poderia explicar esta aparente anomalia. Considerando que o equipamento de difração por dispersão em energia deve permanecer estático, durante a aquisição dos dados, por um período de algumas semanas, uma variação angular no ângulo de espalhamento da ordem de centésimos de grau não pode ser descartada *a priori*. Assim, várias medidas foram tomadas procurando evitar uma possível variação angular, ou mesmo detectá-la, com o uso de relógios comparadores. Nenhuma variação angular foi observada e o aumento de volume do pirocloro de amônio continuou sendo observado. Nestes experimentos sempre se usou como meio transmissor de pressão a mistura metanol-etanol-água. Finalmente, foi possível identificar a origem deste fenômeno quando ficou evidente que o aumento de volume sempre ocorria em torno de uma mesma pressão e apenas quando o meio transmissor de pressão continha água.

Conforme verificou-se a seguir, a magnitude deste efeito depende do conteúdo de água presente no meio transmissor e da proporção deste em relação à quantidade de pirocloro presente no interior do orifício da gaxeta. A mistura metanol-etanol (4:1), bastante higroscópica, contém uma pequena quantidade de água, até mesmo porque o etanol utilizado tem a concentração do azeótropo etanol-água, ou seja, 96% de etanol. A observação que o aumento de volume do pirocloro de amônio acontece apenas na presença de um meio transmissor de pressão contendo água, levou à suposição de que trata-se de uma reação de inserção [61] de água no interior das cavidades do composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , provocando

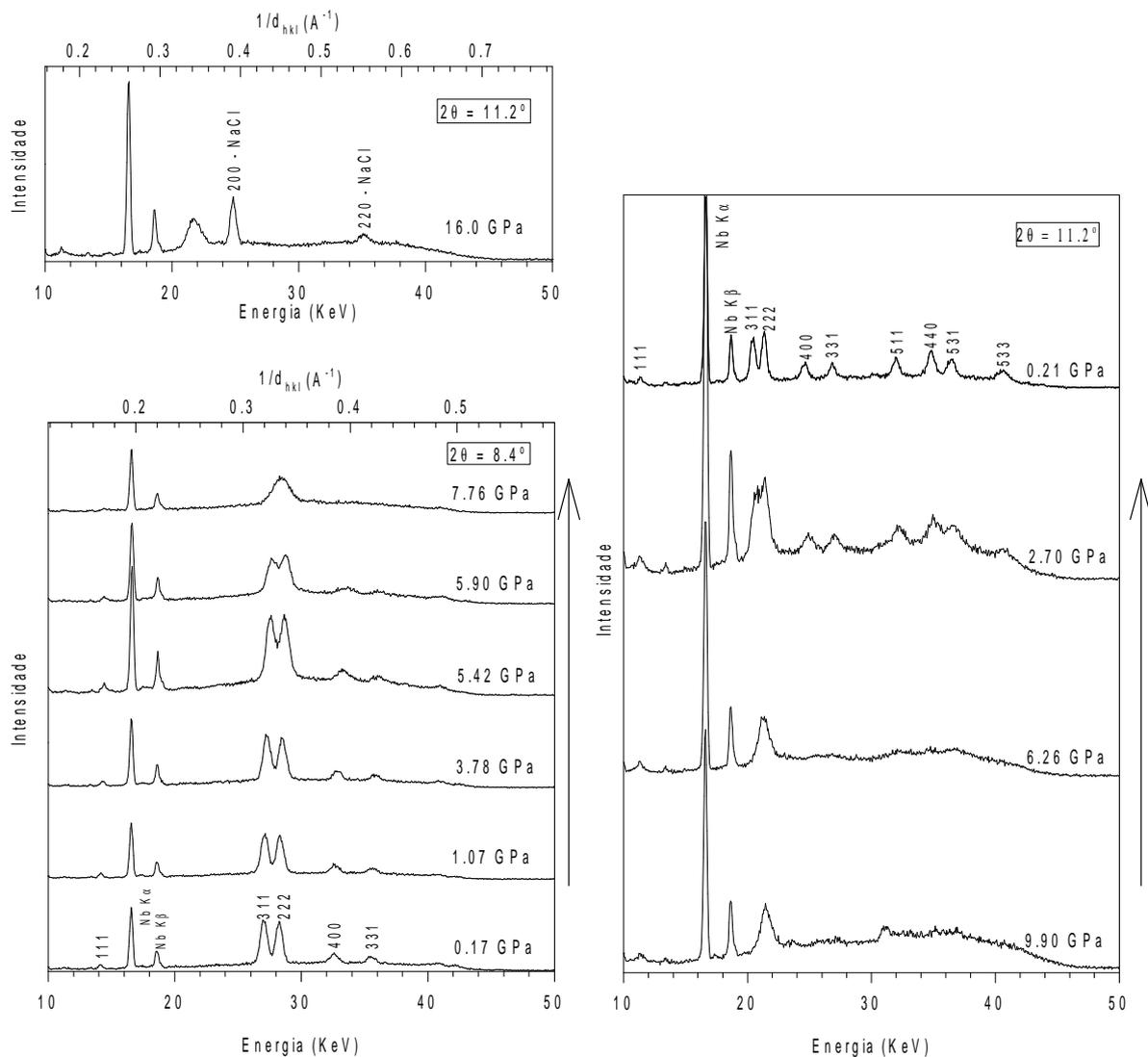


Fig. 10: Espectro de difração de raios X do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  em função da pressão. Observe a evolução do pico que surge entre os picos 311 e 222 da fase de baixa pressão. No topo, à esquerda: espectro de difração de raios X à pressão limite atingida neste trabalho. Os picos em 25 e 35 keV são atribuídos ao meio transmissor de pressão, NaCl. À direita: evolução do espectro de difração do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  - sequência decrescente de pressão. Observe que o pico largo, no espectro a 9.90 GPa, permanece visível mesmo à pressão de 2.70 GPa, evidenciando a histerese da transição. As setas laterais indicam a sequência temporal de aquisição destes espectros.

sua expansão e aumentando, assim, o volume da cela unitária. Percebe-se, por exemplo, que o aumento relativo no volume da cela unitária do composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  (cerca de 6%, extrapolando a  $P \rightarrow 0$ ) é da mesma ordem do aumento de volume do composto  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $a_0 = 10.507 \text{ \AA}$ ) relativo ao composto não-hidratado ( $a_0 = 10.340 \text{ \AA}$ ) [10], a saber, 5%. Este aumento de volume em altas pressões é reversível, com uma histerese inferior a  $\sim 0.3$  GPa.

É importante notar que este efeito não viola o princípio de Le Chatelier [62], pois enquanto o sub-sistema  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  aumenta de volume, todo o conteúdo do interior do orifício da gaxeta (meio transmissor de pressão + amostra + rubi) diminui de volume à medida que a pressão aumenta.

A ausência de histerese no processo de inserção sugere que as moléculas de água se inserem num sítio bem definido no interior das cavidades do pirocloro. Considerações envolvendo potencial eletrostático, volume acessível e a similaridade com

outros pirocloros higroscópicos levam a supor que os átomos de oxigênio das moléculas de água ocupam o sítio 16c ( $x,x,x$ ), com  $x \approx 5/8$  [60]. Baseado neste modelo, foram feitas simulações do padrão de difração antes e após a inserção de água, sem qualquer outra alteração estrutural. Os resultados apontam para um aumento da intensidade relativa do pico 222 e uma diminuição da intensidade do pico 311, além de outras alterações menores. De fato, tais alterações de intensidade relativa puderam ser observadas experimentalmente nos espectros de difração de raios X por dispersão em energia, como mostra a Fig. 12. A variação de intensidade relativa ocorre simultaneamente com o processo de inserção de água. Nenhuma alteração significativa nas intensidades é observada quando o meio transmissor é NaCl, o que atesta que o fenômeno não se deve a um simples rearranjo estrutural do pirocloro. Nenhuma variação da intensidade do pico 222 ocorreria se a água ocupasse os sítios 4a (0,0,0) ou

4d (3/4,3/4,3/4) do grupo espacial  $F\bar{4}3m$ .

Baseado no conteúdo total de água no orifício da gaxeta na DAC, pode-se estimar que o limite para a fase hidratada de alta pressão,  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é  $x \leq 0.4$ , resultando numa ocupação parcial do sítio 16e.

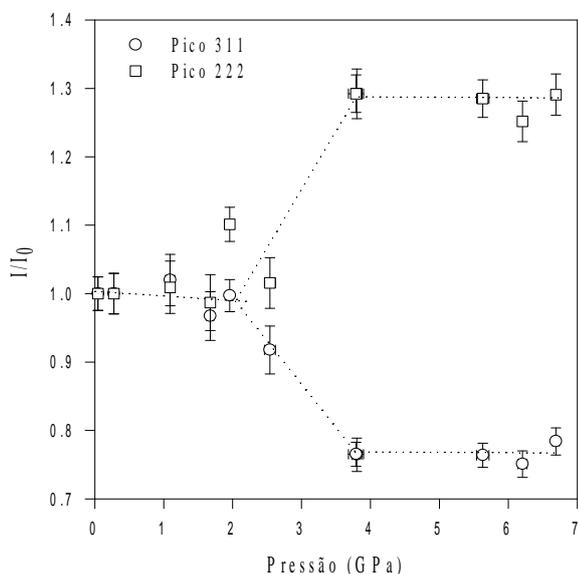


Fig. 12: Dependência com a pressão da intensidade relativa dos picos de Bragg 311 e 222 do pirocloro de amônio. Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

A hipótese de que o aumento de volume da cela unitária do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  em altas pressões se deve à entrada de moléculas de água do meio transmissor de pressão no interior das cavidades do composto, levou à previsão de que haveria influência do meio sobre a dependência com a pressão das frequências associadas aos modos vibracionais do íon amônio. Isso parece razoável, pois as moléculas do meio transmissor de pressão estariam alojadas, no interior das cavidades da estrutura do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , nas proximidades do íon  $\text{NH}_4^+$ .

O efeito da pressão sobre o espectro vibracional do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  foi estudado *in situ* por espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. Este estudo concentrou-se no efeito da pressão sobre os modos vibracionais do íon  $\text{NH}_4^+$ , particularmente os modos de *bending*  $\nu_2$  e  $\nu_4$ . O espectro de absorção no infravermelho do pirocloro de amônio à pressão ambiente pode ser visto na Fig. 6, e o espectro Raman na Fig. 13.

A Fig. 14 ilustra o efeito da pressão sobre o espectro Raman do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  na região em que se observa o pico  $\nu_2$ . O modo  $\nu_4$ , também Raman ativo, não pôde ser observado em altas pressões pois sua posição praticamente coincide com o pico  $R_1$  do duplete de fluorescência do rubi (calibrante de pressão). O pico  $\nu_2$  do íon  $\text{NH}_4^+$  se alarga e diminui sensivelmente de intensidade com o aumento da pressão, complicando sobremaneira as medidas, que passam a exigir tempos de integração no CCD da ordem de 1000s, de modo a distinguir minimamente o sinal do ruído de fundo. Mesmo assim, o sinal praticamente desaparece acima de 6 GPa, só retornando com o alívio da pressão.

Apesar da reduzida razão sinal:ruído, foi possível determinar experimentalmente a dependência da posição do

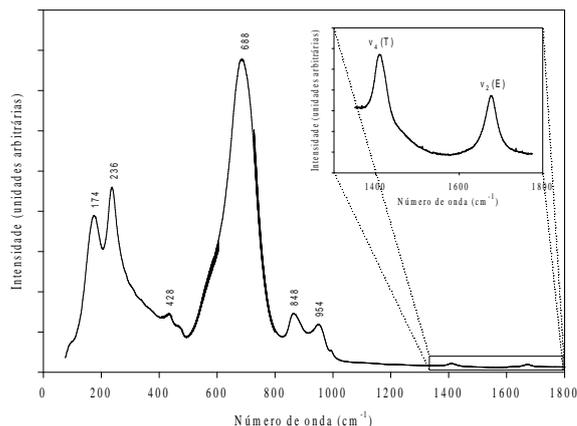


Fig. 13: Espectro Raman do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  à pressão ambiente. No detalhe, ampliação da porção do espectro na região dos modos  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do íon amônio.

máximo do pico  $\nu_2$  com a pressão, para três distintos meios transmissores de pressão, metanol-etanol-água (16:3:1), metanol-etanol (4:1) e, em outra série de medidas, óleo de silicone. Os resultados destes experimentos estão resumidos na Fig. 15.

Há um grande aumento na frequência associada ao modo de *bending*  $\nu_2$ , de cerca de  $20 \text{ cm}^{-1}$ , quando se utiliza uma mistura metanol-etanol-água como meio transmissor de pressão. O aumento observado da frequência pode ser atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água do meio transmissor de pressão, que penetraram no interior das cavidades do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , e os íons amônio do pirocloro. Veremos adiante como essa afirmação é suportada por resultados de simulações computacionais.

Esta observação, prevista como consequência da interação entre o meio transmissor de pressão e o composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , constitui um forte indício a favor do mecanismo de entrada de moléculas do meio hidrostático no interior das cavidades do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , como responsável pelo aumento do volume da cela unitária deste composto entre 2 e 3 GPa. Este efeito constitui, portanto, uma espécie de hidratação do composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  em altas pressões.

Deve-se ressaltar que, segundo é do nosso conhecimento, esta é a primeira vez que se observa um efeito dessa natureza, uma reação de inserção com aumento de volume da rede hospedeira em altas pressões. Houve, isso sim, trabalhos anteriores que descrevem efeitos da interação entre o meio transmissor de pressão e compostos que apresentam cavidades ou canais interconectados, como a zeolita, cujo comportamento varia entre o de um sólido de pequena compressibilidade (com água como meio transmissor de pressão), até um sólido relativamente compressível, com diversas transições de fases (com uma mistura metanol-etanol como meio transmissor de pressão) [16], [63], [64]. A literatura apresenta ainda outros efeitos curiosos, decorrentes da interação da amostra com o meio transmissor em altas pressões, tais como a inclusão de moléculas de pentano em sítios intersticiais da fullerita ( $\text{C}_{60}$  *bulk*) [65], a inserção de água nos canais da cordierita [66] e uma transição de fase de  $\text{CuGeO}_3$  induzida por inserção de álcool, posteriormente

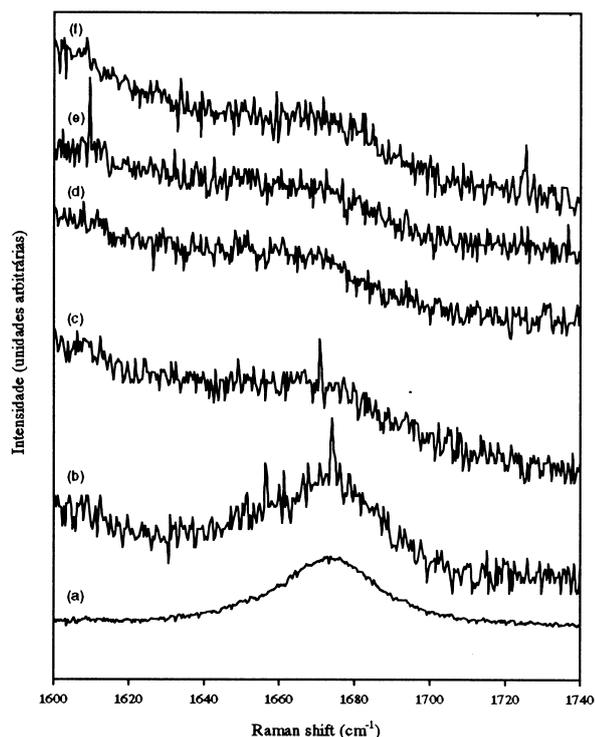


Fig. 14: Sequência típica de espectros Raman do pirocloro de amônio em alta pressão, na região do pico  $\nu_2$  ( $\text{NH}_4^+$ ). Meio transmissor de pressão metanol-etanol (4:1). (a)  $P=0$ , (b)  $P=1.4$  GPa, (c)  $P=3.8$  GPa, (d)  $P=6.3$  GPa, (e)  $P=4.4$  GPa, (f)  $P=1.6$  GPa. A intensidade dos espectros (b)-(f) foi multiplicada por um fator de 10.

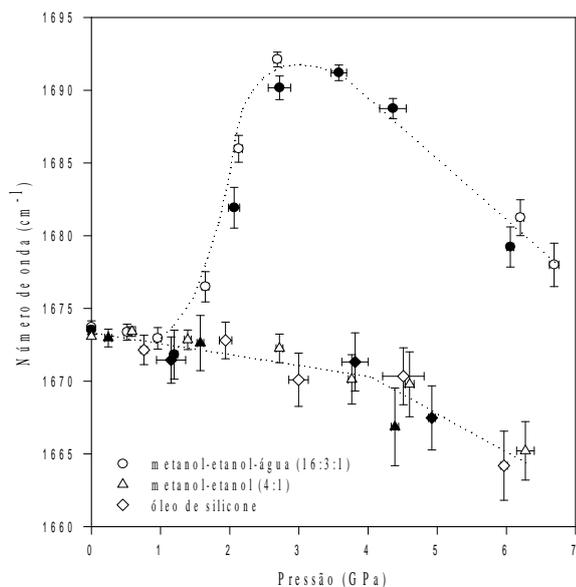


Fig. 15: Número de onda do modo  $\nu_2$  do íon  $\text{NH}_4^+$  em função da pressão e do meio transmissor, na DAC. Símbolos claros e escuros referem-se à sequência de aumento e diminuição da pressão, respectivamente. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

refutada [67]–[69]. Entretanto, em nenhum destes estudos foi observado aumento de volume da rede hospedeira em altas pressões. O mesmo efeito foi observado por um grupo de pesquisa de Tsukuba (Japão), após a publicação dos resultados relativos ao pirocloro de amônio, em estudos do comportamento de um titanato com estrutura de camadas tipo lepidocrocita ( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ), no qual se dá inserção de moléculas de metanol/etanol do meio transmissor, com expansão uniaxial do composto [70].

### B. Transições de fase estruturais em alta pressão

Além da reação de inserção de água em altas pressões, o pirocloro de amônio apresenta ainda duas transições de fase no intervalo de pressão até 16 GPa. Tal como se observa na Fig. 11, há um aumento da compressibilidade do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  em cerca de 4 GPa, revelada pela variação da declividade  $d(V/V_0)/dP$ . Este efeito não apresenta histerese, o que sugere uma transição de fase displaciva, promovida por um rearranjo dos octaedros de oxigênio (*polyhedral tilting*), sem alteração da primeira coordenação. A fase do composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  entre 4 e 6 GPa será denominada, daqui para adiante, fase II.

Os resultados experimentais sugerem ser esta transição de segunda ordem, o que implica numa relação do tipo grupo-subgrupo entre as fases de alta (fase II) e baixa pressão (fase I,  $F\bar{4}3m$ ) [34]. Frequentemente, a fase de alta pressão constitui uma fase menos simétrica do que a fase estável à pressão ambiente. Como nenhuma nova reflexão foi observada acima de 4 GPa, até cerca de 6 GPa, e como todas as reflexões podem ser indexadas de acordo com a mesma simetria cúbica, uma análise dos subgrupos espaciais do grupo  $F\bar{4}3m$  sugere, como provável candidato a grupo de simetria da fase II, o grupo cúbico  $F23$ . Neste grupo, a simetria do sítio ocupado pelo íon amônio seria 23 (T) e, portanto, não haveria *splitting* dos modo de *bending*  $\nu_2$  e  $\nu_4$  [71].

A razão do aumento da compressibilidade com a transição para a fase II merece uma discussão, uma vez que transições de fase em altas pressões geralmente levam à formação de fases menos compressíveis que a fase original. No entanto, há casos em que uma transição (comumente de segunda ordem) dá origem a fases mais compressíveis em altas pressões. Tal é o caso, por exemplo, do  $\text{ReO}_3$  e do  $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$  [72]–[74]. A explicação para este comportamento anômalo reside no fato de que, em certas circunstâncias, estas transições promovem uma diminuição da simetria e, conseqüentemente, um aumento do número de graus de liberdade do sistema. Em outras palavras, certos vínculos que antes se traduziam na presença de determinados operadores de simetria do grupo espacial de simetria do cristal, deixam de existir na fase de alta pressão, de modo que o sistema passa a ter liberdade de se rearranjar de maneiras que antes não eram permitidas. Disto resulta o aumento da compressibilidade, em altas pressões, após a transição de fase. Em pressões de cerca de 6 GPa percebe-se o aparecimento de um novo pico de difração, entre os picos 311 e 222 da fase II. A formação deste pico ocorre concomitantemente com a redução da intensidade dos picos de difração da fase II. Portanto, a fase II evolui, acima de 6 GPa, para uma nova fase (fase III), que se mantém até a máxima pressão atingida neste trabalho, 16 GPa. Esta

transição é reversível e apresenta uma histerese relativamente grande, pois apenas abaixo de 3 GPa voltam a aparecer os picos característicos da fase de baixa pressão. Estes picos não apresentam alargamento em relação à amostra não-processada, o que sugere que a transição II → III não provoca uma redução irreversível do tamanho dos domínios coerentes da amostra de tungstoniobato de amônio. Portanto, é de se supor que a largura relativamente grande do pico característico da fase III seja devida à superposição de mais de um pico de Bragg ou à presença de um campo de tensão não-homogêneo. Os resultados sugerem que a exata pressão em que ocorre a transição II → III depende do grau de tensão deviatória a que a amostra se encontra submetida na DAC. A provável natureza da fase III pôde ser melhor compreendida a partir dos resultados obtidos com o pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ , que serão discutidos adiante.

Além das medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman, o comportamento do pirocloro de amônio em altas pressões também foi estudado por meio de experimentos de espectroscopia de absorção no infravermelho. Uma seqüência típica de espectros de absorção no infravermelho em altas pressões do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , disperso em KBr, na DAC, pode ser apreciada na Fig. 16. Esta figura destaca o pico  $\nu_4$  do íon amônio (compare com a Fig. 6). De modo a determinar com precisão o efeito da pressão sobre a posição e a largura a meia altura, o perfil deste pico foi ajustado por uma função gaussiana assimétrica do tipo

$$y = a \exp \left[ -\frac{(x-c)^2}{2b^2} \right] + d \exp(tx) \operatorname{erfc} \left[ \frac{x-c}{r} \right] + \text{background} \quad (3)$$

onde  $a, b, c, d, t$  e  $r$  são parâmetros do modelo, juntamente com o *background* quadrático. A posição do máximo desta função, assim como a largura a meia altura, são representados em função da pressão na Fig. 17.

Tal como se observa na Fig. 16, exceto por pequenas alterações no perfil do pico  $\nu_4$ , não há indícios que apontem para um desdobramento (*splitting*) do modo  $\nu_4$ , em altas pressões. Por outro lado, o aumento da largura a meia altura com a pressão sugere que a cavidade em torno do íon amônio se deforma e que o potencial no sítio ocupado pelo íon  $\text{NH}_4^+$  se torna progressivamente menos homogêneo e isotrópico à medida em que a pressão aumenta.

A pequena assimetria à direita dos picos do modo  $\nu_4$ , entre 1.9 GPa e 5.8 GPa (portanto, na região de estabilidade da fase II do pirocloro de amônio) pode ter sua origem relacionada à alteração da posição atômica do oxigênio, no framework  $\text{B}_2\text{O}_6$  e, conseqüentemente, da distância N-H...O. Sob ação da pressão, os poliedros metal-oxigênio se reorientam (de modo a diminuir o volume da cela unitária), mantendo os vínculos entre si. Neste processo, alguns átomos de oxigênio se aproximam do íon amônio, enquanto outros se afastam. A alteração da frequência dos modos de vibração do íon  $\text{NH}_4^+$ , devido à formação de ligações de hidrogênio com o oxigênio do framework, depende fundamentalmente da distância N-O. Assim, o efeito visível do incremento da pressão sobre o espectro de absorção no infravermelho do pirocloro de amônio é, primeiro, uma ligeira alteração no perfil do pico  $\nu_4$  e, principalmente, o aumento significativo da sua

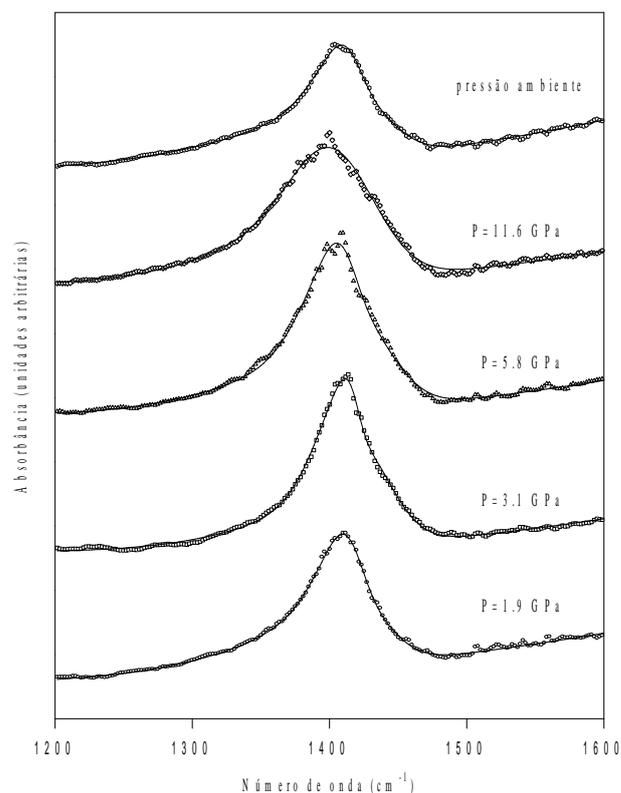


Fig. 16: Dependência com a pressão do espectro de absorção no infravermelho do pirocloro de amônio, na região do modo  $\nu_4$  ( $\text{NH}_4^+$ ).

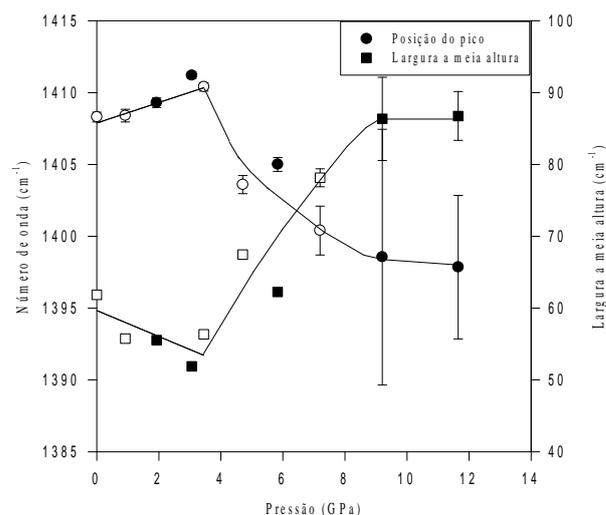


Fig. 17: Dependência com a pressão da posição e largura a meia altura do pico  $\nu_4$ , do íon  $\text{NH}_4^+$ , do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . Os símbolos claros e escuros referem-se a duas séries de medidas distintas. As linhas contínuas são guias para os olhos.

largura, decorrente da menor simetria da fase II (F23), que possivelmente exibe uma maior variação na distância N-O.

Outra possível razão para a assimetria do pico  $\nu_4$  em altas pressões reside precisamente na formação de ligações de hidrogênio com o oxigênio do framework. O modo  $\nu_4$  é triplamente degenerado. Esta degenerescência é levantada quando da formação de uma ligação de hidrogênio, de tal forma que a frequência do modo que envolve diretamente o hidrogênio que faz ponte com o oxigênio é significativamente alterada, podendo assim resultar no perfil assimétrico exibido pelo pico  $\nu_4$  em altas pressões.

O pequeno aumento com a pressão da frequência do modo  $\nu_4$ , até cerca de 4 GPa, é o resultado esperado da diminuição da distância média N-H e, conseqüentemente, do aumento desta interação. Com a transição para a fase II (F23), a interação N-H...O aumenta de importância relativa, o que resulta na mudança de comportamento exibida acima de 4 GPa, na Fig. 17.

O efeito da formação de ligações de hidrogênio sobre os modos de estiramento N-H tem sido bastante estudado, ao contrário dos efeitos sobre os modos de *bending* [75]–[77]. De fato, há inclusive relações empíricas entre a variação da frequência de estiramento N-H e a distância N-O, com o oxigênio que participa da ligação de hidrogênio [77]. Infelizmente, os modos de estiramento do íon amônio, no pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  são de difícil observação, tanto por espectroscopia Raman quanto por absorção no infravermelho (mesmo à pressão ambiente) e, portanto, não foram considerados neste estudo.

Curiosamente, a inserção de água no pirocloro de amônio e a conseqüente formação de ligações N-H...O com o oxigênio da molécula de água, resulta em um aumento da frequência do modo de *bending* assimétrico  $\nu_2(\text{E})$  do íon  $\text{NH}_4^+$ . Por outro lado, a compressão do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  leva a uma redução da distância média N-O, que igualmente provoca um aumento da interação N-H...O, mas é acompanhada de uma diminuição da frequência do modo de *bending* simétrico  $\nu_4(\text{T})$ . Estes resultados, obtidos em diferentes experimentos (o primeiro por espectroscopia Raman e o segundo por medidas de absorção no infravermelho), sugerem que o efeito da formação de ligações de hidrogênio com o íon  $\text{NH}_4^+$  é distinto para seus dois modos de *bending*.

Para verificar esse resultado, foram feitos cálculos semiempíricos do espectro vibracional do íon  $\text{NH}_4^+$  sob a influência de um átomo de oxigênio, fixado a uma distância similar àquela entre N-O no pirocloro de amônio (cerca de 3.2 Å). A configuração da molécula simulada está representada na Fig. 18. Estes cálculos foram feitos utilizando o programa MNDO94 (do pacote UNICHEM [78]) e as parametrizações AM1 (Austin Model 1) e MNDO/H (Modified Neglect of Differential Overlap), esta última especialmente adequada para cálculos envolvendo ligações de hidrogênio. Como se observa na Fig. 19, o resultado obtido deste experimento computacional simplificado corroboram a interpretação dos resultados experimentais com o  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . De fato, entre os efeitos da formação de uma ligação de hidrogênio com o íon  $\text{NH}_4^+$  estão o aumento da frequência do modo de *bending* assimétrico  $\nu_2(\text{E})$  e a diminuição da frequência do modo de *bending* simétrico  $\nu_4(\text{T})$ . Esta última coincide com observações feitas em experimentos em altas pressões com

halogenetos de amônio [79].

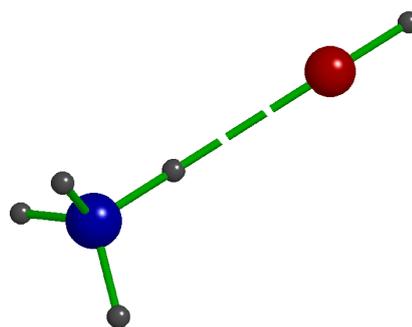


Fig. 18: Disposição espacial do íon  $\text{NH}_4^+$  e do átomo de oxigênio (ligado a um átomo de hidrogênio, para fins de neutralizar a carga da “molécula”), empregados no cálculo semiempírico do efeito da formação de ligações de hidrogênio (representada pela ligação tracejada) sobre as frequências dos modos vibracionais do íon amônio. Os átomos de hidrogênio são representados pelas esferas menores, o nitrogênio pela esfera azul e o oxigênio pela vermelha.

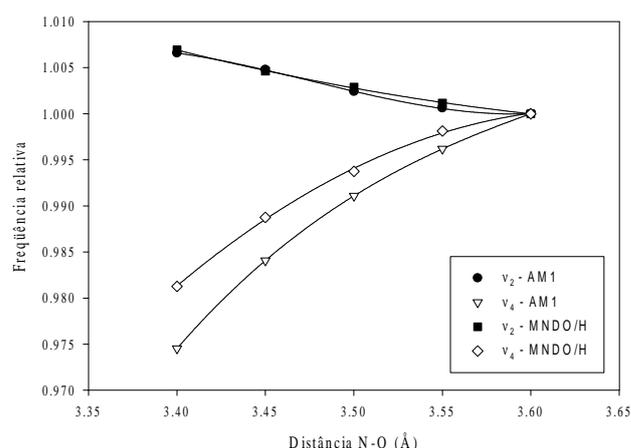


Fig. 19: Dependência com a distância N-O da razão da frequência dos modos  $\nu_2$  e  $\nu_4$  do íon amônio, com os respectivos valores calculados para uma separação N-O igual a 3.6Å. As linhas contínuas são ajustes polinomiais.

Os resultados das medidas de absorção no infravermelho e de espectroscopia Raman do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  apontam, portanto, para a intensificação das ligações de hidrogênio N-H...O à medida em que aumenta a pressão sobre este composto. A dependência com a pressão da posição do máximo e da largura a meia altura do pico  $\nu_4$  se altera com a transição para a fase II e, posteriormente, com a transição para a fase III.

### C. Transição de fase em baixa temperatura

Em certos casos, transições de fase displacivas, em pressões moderadas, podem ser reproduzidas em condições de baixas temperaturas [59]. Com o intuito de verificar em que medida isto se aplica à transição para a fase II do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , foram feitas medidas de difração de raios X, por dispersão angular, em baixas temperaturas, no difratômetro do Instituto de Física da UFRGS.

Como resultado observou-se uma pequena discontinuidade na dependência com a temperatura da intensidade integrada do pico 420 (Fig. 5), e também do parâmetro de rede do pirocloro de amônio (Fig. 20), abaixo de 220 K. Além dessas pequenas mudanças, nenhuma outra alteração significativa pôde ser percebida no padrão de difração, o que atesta que a modificação estrutural associada a esta transição deve ser sutil. Seu efeito é igualmente visível na análise calorimétrica diferencial (DSC) do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , tal como ilustra a Fig. 21. Nesta, pode-se apreciar a mudança de calor específico deste pirocloro à mesma temperatura em que se dá a discontinuidade do parâmetro de rede.

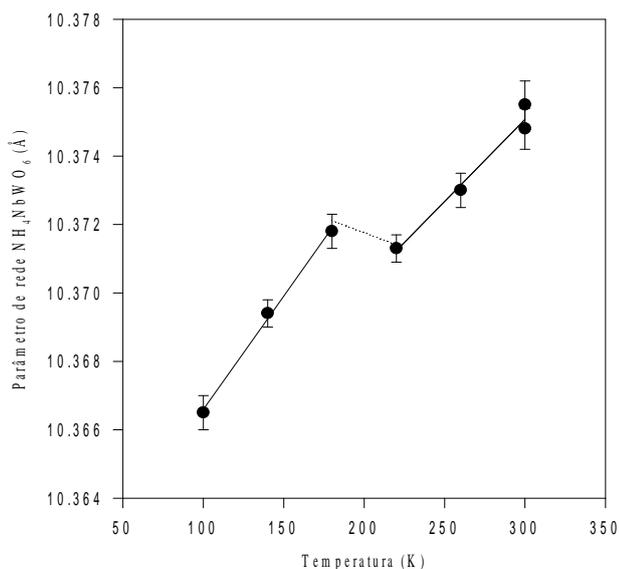


Fig. 20: Dependência com a temperatura do parâmetro de rede do tungstoniobato de amônio. Pode-se observar a pequena discontinuidade abaixo de 220K (compare com a Fig. (5)). As linhas contínua e pontilhada são guias para os olhos.

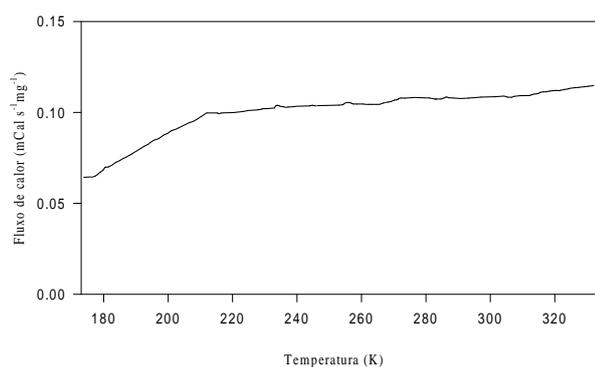


Fig. 21: Resultado da análise de DSC do pirocloro de amônio.

Vamos assumir uma dependência linear entre o volume da cela unitária do pirocloro e a temperatura,

$$V(T) = V_0 [1 + \alpha(T - 298)] \quad (4)$$

onde  $V_0$  é o volume da cela unitária a  $T=298\text{K}$  e  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica. O ajuste desta expressão aos dados da Fig. 20, resulta, para a fase de baixa temperatura do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , em  $\alpha=(1.9\pm 0.1)\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$  e  $V_0=1118.3\pm 0.2 \text{ \AA}^3$  e, para a

fase  $\overline{F43m}$ ,  $\alpha=(1.4\pm 0.1)\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$  e  $V_0=1116.7\pm 0.2 \text{ \AA}^3$ . Este último valor confere, dentro da margem de incerteza, com o resultado obtido da análise de Rietveld do difratograma do  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  à temperatura ambiente (conforme Tabela I).

O resultado da análise de DSC do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$  é essencialmente idêntico ao do pirocloro de amônio, com uma temperatura de transição de 212 K. Isto significa que esta transição de baixa temperatura não está relacionada a um eventual “congelamento” de modos rotacionais/libracionais do íon  $\text{NH}_4^+$ . Os resultados sugerem que trata-se de uma transição displaciva isosimétrica [3], [80], [81], caracterizada por uma ligeira alteração da posição dos átomos de oxigênio e/ou do metal na sub-rede  $\text{B}_2\text{O}_6$  ou do cátion  $\text{NH}_4^+/\text{Rb}$  no interior das cavidades.

Resumindo os resultados obtidos do estudo conduzido com o pirocloro de amônio, vimos que a estrutura deste composto, à pressão e temperatura ambiente, é melhor descrita de acordo com o grupo espacial de simetria  $\overline{F43m}$ , ao invés do grupo  $\text{Fd}\overline{3m}$ , originalmente proposto na literatura. Este pirocloro exibe ao menos duas transições de fase, à pressão ambiente: a primeira, possivelmente isosimétrica, a 217 K e a segunda,  $\overline{F43m} \rightarrow \text{Fd}\overline{3m}$ , em torno de 455 K. À temperatura ambiente, o tungstoniobato de amônio apresenta uma transição para uma fase II (possivelmente  $\text{F23}$ ), em torno de 4 GPa, caracterizada pelo aumento da compressibilidade, e outra transição, entre 6 e 8 GPa, para uma fase parcialmente desordenada (fase III), cuja natureza será explorada mais adiante neste trabalho.

#### IV. PIROCLOROS DE DEFEITO $\text{RbNbWO}_6$ E $\text{CsNbWO}_6$

##### A. Estrutura à pressão ambiente

De modo a evidenciar o papel desempenhado pelo cátion monovalente (A) no comportamento sob pressão dos pirocloros de defeito  $\text{ANbWO}_6$ , foram realizadas medidas complementares de difração de raios X em altas pressões com os compostos  $\text{RbNbWO}_6$  e  $\text{CsNbWO}_6$ . Ambos os materiais têm a mesma procedência do pirocloro de amônio e foram produzidos seguindo uma rota de síntese similar.

A estrutura ideal destes compostos é cúbica,  $\text{Fd}\overline{3m}$ . Há, no entanto, evidências de que o composto  $\text{RbNbWO}_6$ , à temperatura ambiente, apresenta uma pequena distorção pseudo-cúbica [42], [43], [82], que provoca o *splitting* do pico 800 no espectro de difração de raios X [59]. Esta distorção é continuamente reduzida, com o aumento da temperatura, e a transição para a fase cúbica ocorre, aproximadamente, a 393 K [82], abaixo, portanto, da  $T_c$  da transição  $\overline{F43m} \rightarrow \text{Fd}\overline{3m}$  do pirocloro de amônio. Este comportamento estaria associado ao ordenamento do íon  $\text{Rb}^+$  no interior das cavidades formadas pela rede de poliedros de oxigênio [82]. Distorções da simetria cúbica em pirocloros do tipo  $\text{AB}_2\text{O}_6$  não constituem novidade na literatura, apesar de que poucas destas estruturas pseudo-cúbicas foram efetivamente resolvidas [42], [43], [50], [82], [83]. Entre as exceções está o composto  $\text{LiSbWO}_6$ , cuja estrutura ortorrômbica, grupo espacial  $\text{Pbcn}$ , foi determinada *ab initio* por Le Bail, Duroy e Fourquet [84].

O pirocloro  $\text{CsNbWO}_6$ , por sua vez, não apresenta qualquer evidência de distorção da estrutura de pirocloro ideal,  $\text{Fd}\overline{3m}$ .

##### B. Comportamento em altas pressões

A Fig. 22 ilustra a evolução do espectro de difração de raios X do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ , quando submetido a

altas pressões, tendo como meio transmissor uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1). Tal como com o pirocloro de amônio, aqui também há inserção de água, como evidencia a inversão de intensidade dos picos 311 e 222 (pouco acima de 20 keV) e, também, o aumento da intensidade do pico 400 (em torno de 25 keV). A inserção de água igualmente provoca a expansão da cela unitária do pirocloro de rubídio, como será visto adiante.

Os espectros a 4.0 GPa e 3.2 GPa, na Fig. 22, são particularmente interessantes, pois o processo de difusão das moléculas de água para dentro e para fora, respectivamente, das cavidades do pirocloro, se deu durante o tempo de aquisição (aproximadamente 24 horas) destes espectros de difração. Nestes espectros pode-se perceber a coexistência das fases hidratadas e anidra do pirocloro de rubídio.

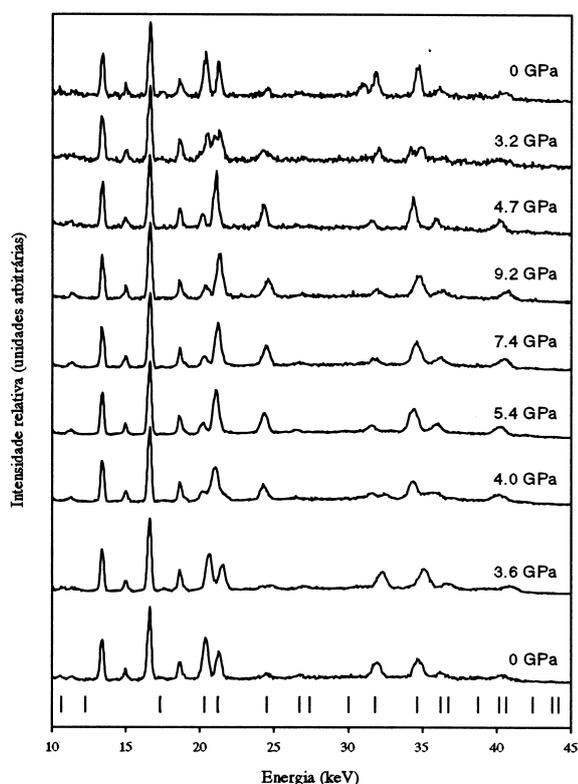


Fig. 22: De baixo para cima, seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ . Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). Ângulo de espalhamento  $2\theta=11.2^\circ$  ( $E_d=63.49$  keV  $\text{\AA}$ ). Os pequenos traços verticais na parte inferior da figura representam as posições esperadas dos picos de difração à pressão ambiente. Os picos a 16.57 keV, 18.61 keV e 13.36 keV, 14.95 keV correspondem aos picos de fluorescência  $K\alpha$  e  $K\beta$  do Nb e Rb, respectivamente. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico Nb  $K\alpha$ . O pequeno pico, em torno de 31 keV, no espectro no topo da figura, corresponde a um pico de difração do material da gaxeta.

O processo de inserção de água nos pirocloros de defeito é um processo difusivo, cuja taxa depende da viscosidade do meio e da barreira de potencial representada pela superfície dos grãos e pelos gargalos hexagonais que conectam as cavidades desta estrutura cristalina. Esses fatores, por sua vez,

são influenciados pelas variáveis termodinâmicas pressão e temperatura. Por exemplo, por meio de espectroscopia Raman, pôde-se constatar que um aumento súbito da pressão, acima de  $\sim 4$  GPa não permite que haja reação de inserção em  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . A esta pressão, os gargalos hexagonais foram reduzidos a ponto de não mais permitir a passagem de moléculas de água em temperaturas ordinárias. O raio “livre” destes gargalos, à pressão ambiente, é de cerca de 1.4  $\text{\AA}$  para o pirocloro de amônio, ou seja, similar ao raio de van der Waals das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (1.44  $\text{\AA}$  [85]). Se, por um lado, a assimetria da molécula de água facilita a sua inserção, por outro, a habilidade desta molécula de estabelecer ligações de hidrogênio com o oxigênio do *framework* aumenta significativamente a barreira de potencial entre as cavidades contíguas [20].

Para testar a influência do tamanho de partícula sobre o tempo necessário para que se observe a difusão de moléculas de água para o interior da estrutura de pirocloro, foram realizados experimentos com cristais de  $\text{RbNbWO}_6$ , crescidos em tubo selado de platina a  $1340^\circ\text{C}/24\text{h}$  e polidos até uma espessura final inferior a 60  $\mu\text{m}$ . Um destes cristais (Fig. 23) foi submetido a distintas pressões, usando como meio transmissor uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1). Não houve aumento de volume do cristal, tal como seria de se esperar caso houvesse reação de inserção, mesmo após várias horas de carregamento na DAC. Houve, isso sim, uma redução de volume um pouco superior à esperada, de acordo com a compressibilidade do  $\text{RbNbWO}_6$  (veja próxima seção), em decorrência da presença de defeitos internos do cristal.

Experimentos similares a este, conduzidos com uma sonda local sensível aos efeitos da reação de inserção (como a microsonda Raman), poderiam levar à determinação quantitativa da constante de difusão da água nos canais do pirocloro, bem como sua variação com a pressão.

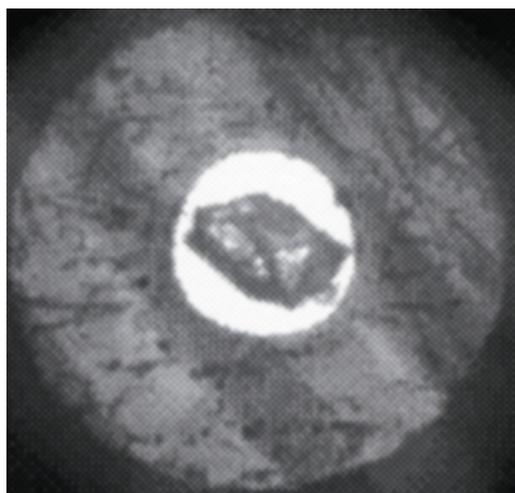


Fig. 23: Cristal de  $\text{RbNbWO}_6$  submetido a uma pressão de 4.6 GPa, no interior do orifício da gaxeta de Waspaloy, na DAC. O diâmetro do orifício é da ordem de 250  $\mu\text{m}$ . Junto ao cristal, abaixo, à direita, está o calibrante de pressão (rubi).

A Fig. 24 apresenta a dependência com a pressão do espectro de difração de raios X do pirocloro de rubídio quando o meio transmissor é óleo de silicone. Ao contrário da série mostrada na Fig. 22, quando ocorreu inserção de água, agora

observa-se a transição para a fase de alta pressão (fase III), acima de 6 GPa, tal como observado com  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ . A inserção de água nas cavidades do pirocloro, portanto, estabiliza a estrutura e impede (ao menos até o limite de pressão de 9.2 GPa) a transição para a fase III. A razão disto possivelmente reside na habilidade das moléculas de água de estabelecer ligações de hidrogênio com os oxigênios do *framework*, aumentando assim a barreira de ativação que deve ser vencida para que haja o rearranjo dos octaedros de primeira coordenação, com a transição para a fase III.

Nesta série de medidas observou-se algo novo, com a transição para a fase III. Trata-se do desdobramento dos picos 440 e 511, acima de  $\sim 5$  GPa, tal como ilustram as Figs. 25 e 26. Este desdobramento é completamente reversível e, das possíveis distorções da estrutura original que levariam a um tal desdobramento [86], a mais simples, condizente com os resultados experimentais, é uma distorção romboédrica da rede pseudo-cúbica de face centrada do  $\text{RbNbWO}_6$ . A mesma distorção romboédrica é observada em pirocloros de defeito com cátions monovalentes de menor raio iônico, como no tungstato de sódio com estrutura de pirocloro [87]. Nestes casos, o *framework* pode se contrair, como efeito da menor “pressão química” exercida de dentro para fora pelo cátion A, de maneira semelhante ao que ocorre quando compostos isoestruturais, com cátions de maior raio iônico (como é o caso do  $\text{Rb}^+$ ) são submetidos a altas pressões.

Na Fig. 26, o aparente desdobramento do pico 511 a uma pressão distinta, superior à do pico 440, não representa uma nova transição de fase. Na verdade, o pico 511 alarga-se simultaneamente com o desdobramento do pico 440 (observe, por exemplo, na Fig. 25, o espectro adquirido a 5.9 GPa). No entanto, devido à baixa resolução experimental, o desdobramento do pico 511 fica evidente apenas a pressões mais elevadas. Mesmo na simulação apresentada na Fig. 27, o desdobramento do pico 440 é mais evidente que o do pico 511.

A Fig. 27 mostra a simulação do efeito de uma distorção romboédrica sobre o espectro de difração do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ . As intensidades relativas dos picos de difração dependem, naturalmente, das posições atômicas no interior da cela unitária, que poderão se alterar em função da distorção romboédrica. Apesar disto, as principais características da fase III - formação de um pico largo entre os picos 311 e 222 da fase original, alargamento do pico 511 e desdobramento do pico 440 - são bem reproduzidas no espectro simulado da Fig. 27.

Dada a similaridade estrutural entre os pirocloros de rubídio e amônio, também revelada pela semelhança de comportamento em altas pressões, somos levados a crer que a fase III, acima de 6 GPa, em ambos os compostos, constitui uma distorção romboédrica da fase cúbica (ou pseudo-cúbica, no caso do  $\text{RbNbWO}_6$ ) estável à pressão ambiente. A não-observação do desdobramento dos picos 440 e 511 em altas pressões, no caso do pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ , pode ser devida à menor intensidade destes picos nos espectros do pirocloro de amônio, em função do menor fator de espalhamento atômico do íon  $\text{NH}_4^+$ , quando comparado com o íon rubídio. Há, no entanto, ao menos outra possibilidade: a formação de ligações de hidrogênio entre os íons amônio e os oxigênios do *framework* pode impedir que a distorção

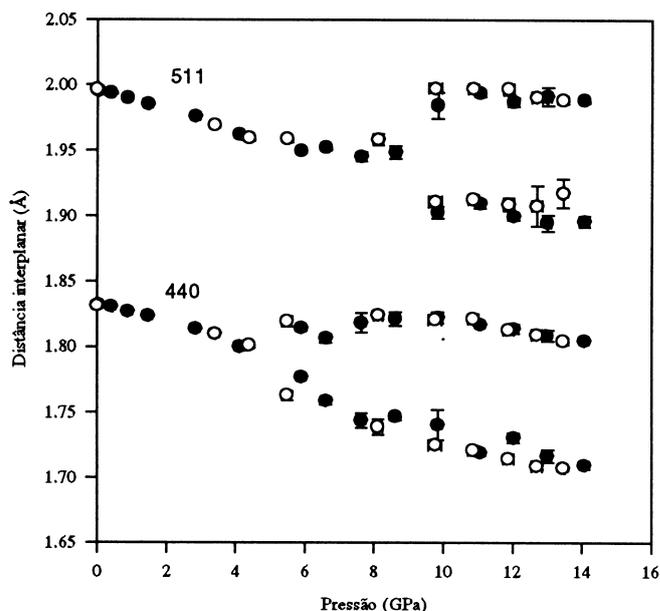


Fig. 26: Dependência com a pressão da posição dos picos 511 e 440 do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ , antes e após o desdobramento resultante da distorção romboédrica em alta pressão. Símbolos escuros (claros) representam a seqüência crescente (decrescente) de pressão.

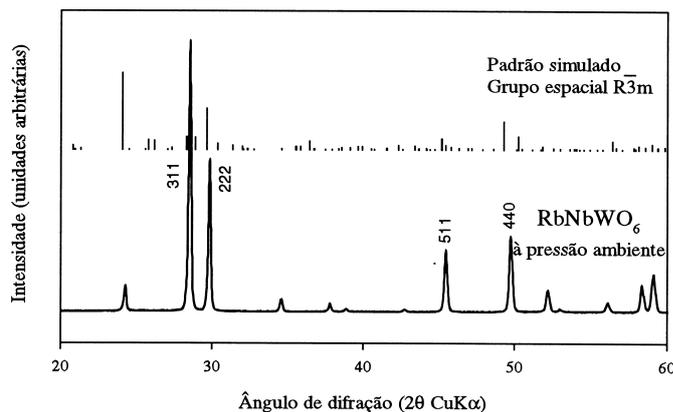


Fig. 27: Efeito de uma distorção romboédrica sobre o espectro de difração do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ . Observe, em particular, o aparecimento de um novo pico de difração entre os picos 311 e 222, e o desdobramento dos picos 511 e 440. A distorção foi simulada de tal forma que o parâmetro de rede é mantido inalterado, enquanto que o ângulo entre os vetores da base é acrescido de  $1^\circ$ .

romboédrica atinja as mesmas proporções como no caso do pirocloro de rubídio, resultando daí um menor desdobramento dos picos 440 e 511 que, por conseguinte, seria de difícil identificação nos espectros de difração por dispersão em energia.

A grande histerese apresentada pela transição para a fase III sugere que a distorção romboédrica da rede de Bravais é acompanhada de alterações estruturais mais significativas, incluindo possivelmente uma alteração do número de coordenação dos cátions W/Nb.

Há evidências de que a fase III possa ser retida à pressão ambiente, desde que a amostra seja submetida a um tratamento

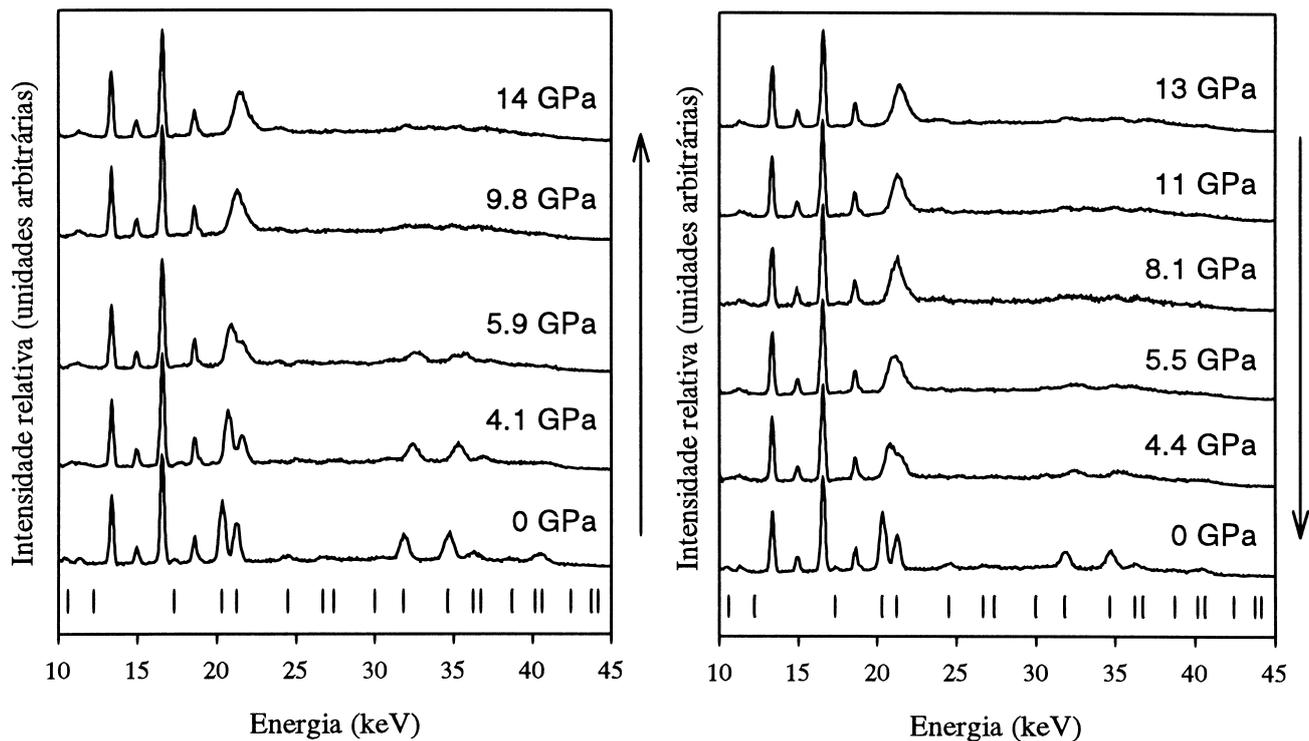


Fig. 24: Seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$ . Meio transmissor de pressão: óleo de silicone. Ângulo de espalhamento  $2\theta=11.19^\circ$  ( $E_d=63.60 \text{ keV \AA}$ ). Os pequenos traços verticais na parte inferior das figuras indicam as posições ambiente. Os picos a 16.57 keV, 18.61 keV e 13.36 keV, 14.95 keV correspondem aos picos de fluorescência  $K\alpha$  e  $K\beta$  do Nb e Rb, respectivamente. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico Nb  $K\alpha$ . As setas ao lado indicam a seqüência temporal de aquisição dos espectros.

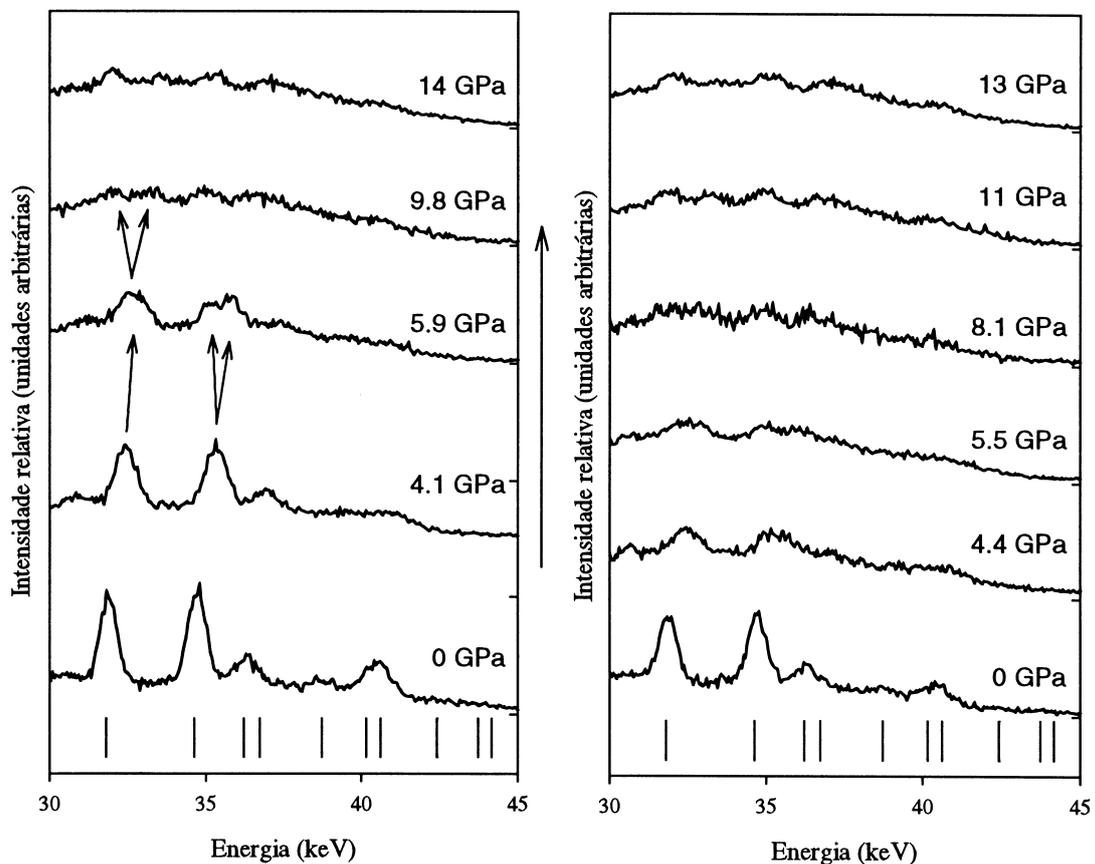


Fig. 25: Detalhe da seqüência ilustrada na Fig. 24, mostrando o desdobramento dos picos 440 e 511 em altas pressões.

térmico adequado em altas pressões. Quando processado a  $800^{\circ}\text{C}/6\text{ GPa}$ , o pirocloro  $\text{Pb}_2\text{BiTaO}_6$  evolui para uma nova fase, que pode ser retida nas condições ambiente [88]. A estrutura desta nova fase não foi identificada, em função de sua baixa cristalinidade, mas seu difratograma é similar ao da fase III, observada nos pirocloros de amônio e rubídio acima de 6 GPa, à temperatura ambiente. É possível que o tratamento térmico do pirocloro  $\text{Pb}_2\text{BiTaO}_6$  tenha aliviado as tensões na fronteira dos domínios em que se nucleou a fase romboédrica, diminuindo assim a energia livre do sistema e garantindo as condições para que a fase de alta pressão ficasse retida metaestavelmente. Se esta hipótese estiver correta, talvez seja possível reter metaestavelmente a fase III dos pirocloros de rubídio e amônio, mediante o processamento simultâneo em altas pressões e temperaturas.

A dependência do volume relativo do pirocloro  $\text{RbNbWO}_6$  com a pressão, obtida dos experimentos de difração de raios X em altas pressões, encontra-se representada na Fig. 28. Nela percebe-se que a inserção de água ocorre entre 3 e 4 GPa, com aumento de volume da cela hospedeira, até um máximo cerca de 4% superior ao volume original, à pressão ambiente. Observa-se, também, o aumento da compressibilidade acima de 3.4 GPa, quando se utiliza óleo de silicone como meio transmissor, em decorrência de uma transição de fase de segunda ordem, tal como com o pirocloro  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$ .

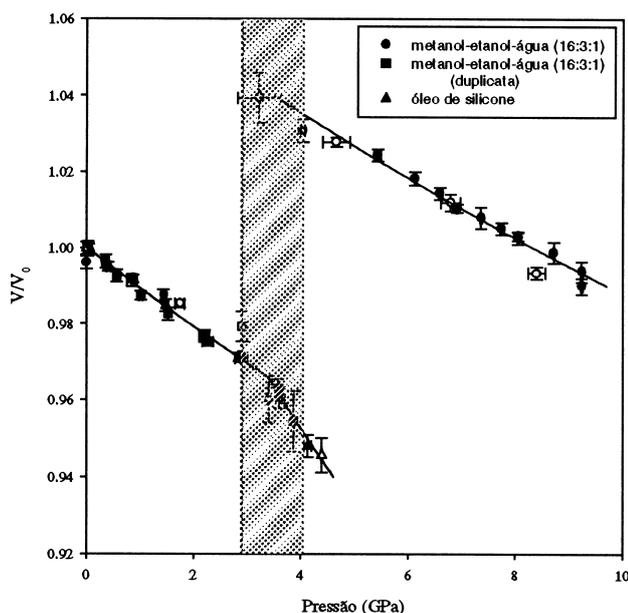


Fig. 28: Variação com a pressão do volume da cela unitária do pirocloro de defeito  $\text{RbNbWO}_6$  e sua dependência com o meio transmissor de pressão. As linhas representam o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais. A faixa hachurada delimita a região na qual se dá a inserção de água sob pressão. Símbolos escuros e claros representam as seqüências crescente e decrescente de pressão, respectivamente.

O pirocloro  $\text{CsNbWO}_6$ , por sua vez, foi objeto de uma única série de medidas de difração de raios X em altas pressões. Nesta série foi utilizado como meio transmissor de pressão uma mistura metanol-etanol-água (16:3:1). Alguns espectros representativos desta série de medidas podem ser vistos na

Fig. 29.

Tal como ocorre com os pirocloros de amônio e de rubídio, os espectros de difração de raios X do  $\text{CsNbWO}_6$ , acima de 8 GPa, exibem distintamente um pico largo se formando entre os picos 222 e 311 da fase cúbica  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Concomitantemente, há um alargamento do pico 511, mas o desdobramento do pico 440 não é tão evidente como no caso do pirocloro de rubídio, talvez por causa da sobreposição com o pico  $\text{Cs K}\beta_1$ , que dificulta a análise. A posição deste pico de fluorescência coincide, dentro da resolução instrumental, com a do pico 440 do  $\text{CsNbWO}_6$ , em baixas pressões. À medida em que a pressão aumenta, o pico 440 se desloca para a direita na escala de energia, em função da diminuição da distância interplanar, revelando a presença do pico  $\text{Cs K}\beta_1$ . No caso de haver desdobramento do pico 440, o pico resultante, de pequena intensidade, à esquerda, poderia ficar oculto pelo pico de fluorescência do céσιο. De fato, a intensidade do pico  $\text{Cs K}\beta_1$  (relativa à intensidade integrada do pico  $\text{Nb K}\alpha$ ) é ligeiramente maior em 9.4 GPa do que a 11 GPa, quando o pico 440 praticamente desaparece. Há também a possibilidade de que a distorção romboédrica seja menos pronunciada no pirocloro  $\text{CsNbWO}_6$ , em virtude do maior raio iônico do céσιο, que dificultaria um rearranjo mais acentuado dos poliedros de oxigênio. Isto condiz com a observação de que o pico 511 se alarga e diminui de intensidade acima de 8 GPa, mas não exibe qualquer evidência de desdobramento, nos espectros do  $\text{CsNbWO}_6$ .

As outras características destes espectros em pressões acima de 8 GPa (incluindo a diminuição da intensidade relativa dos picos de difração de maior energia), coincidem com as observações feitas nos espectros da fase III dos pirocloros  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  e  $\text{RbNbWO}_6$ , o que nos leva a supor que se trata da mesma fase de alta pressão, nos três compostos homólogos. A histerese da transição para a fase III no pirocloro de céσιο é particularmente grande: a transição reversa se dá apenas abaixo de  $\sim 1\text{ GPa}$ , como mostra a Fig. 29.

A variação com a pressão do volume relativo do  $\text{CsNbWO}_6$  encontra-se ilustrada na Fig. 30. Tal como os pirocloros de amônio e rubídio, o pirocloro de céσιο exibe a transição de segunda ordem para uma fase mais compressível, em torno de 6.8 GPa. Esta se mantém até uma pressão de cerca de 8 GPa, quando se dá a transição para a fase III. Neste intervalo de pressão, o ajuste de uma equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais fornece um módulo volumétrico  $B_0 = 51 \pm 4\text{ GPa}$ , mantendo  $B'_0$  fixo e igual a 4. O módulo volumétrico da fase I ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) é igual a  $100 \pm 2\text{ GPa}$ .

Curiosamente, não houve reação de inserção de água no pirocloro de céσιο, em altas pressões. O pequeno aumento de volume, no ponto em cerca de 2.5 GPa, na Fig. 30, não é indicativo da inserção de água. De fato, no espectro de difração de raios X, correspondente à este ponto, não há nenhuma variação de intensidade relativa dos picos de difração 222 e 311, tal como seria de se esperar caso houvesse reação de inserção de água neste pirocloro. Isto se deve, muito provavelmente, ao menor volume disponível no interior das cavidades do pirocloro, ocupadas pelo cátion  $\text{Cs}^+$ . De fato, o raio iônico deste cátion é cerca de 11% maior que o dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Rb}^+$  (ver adiante).

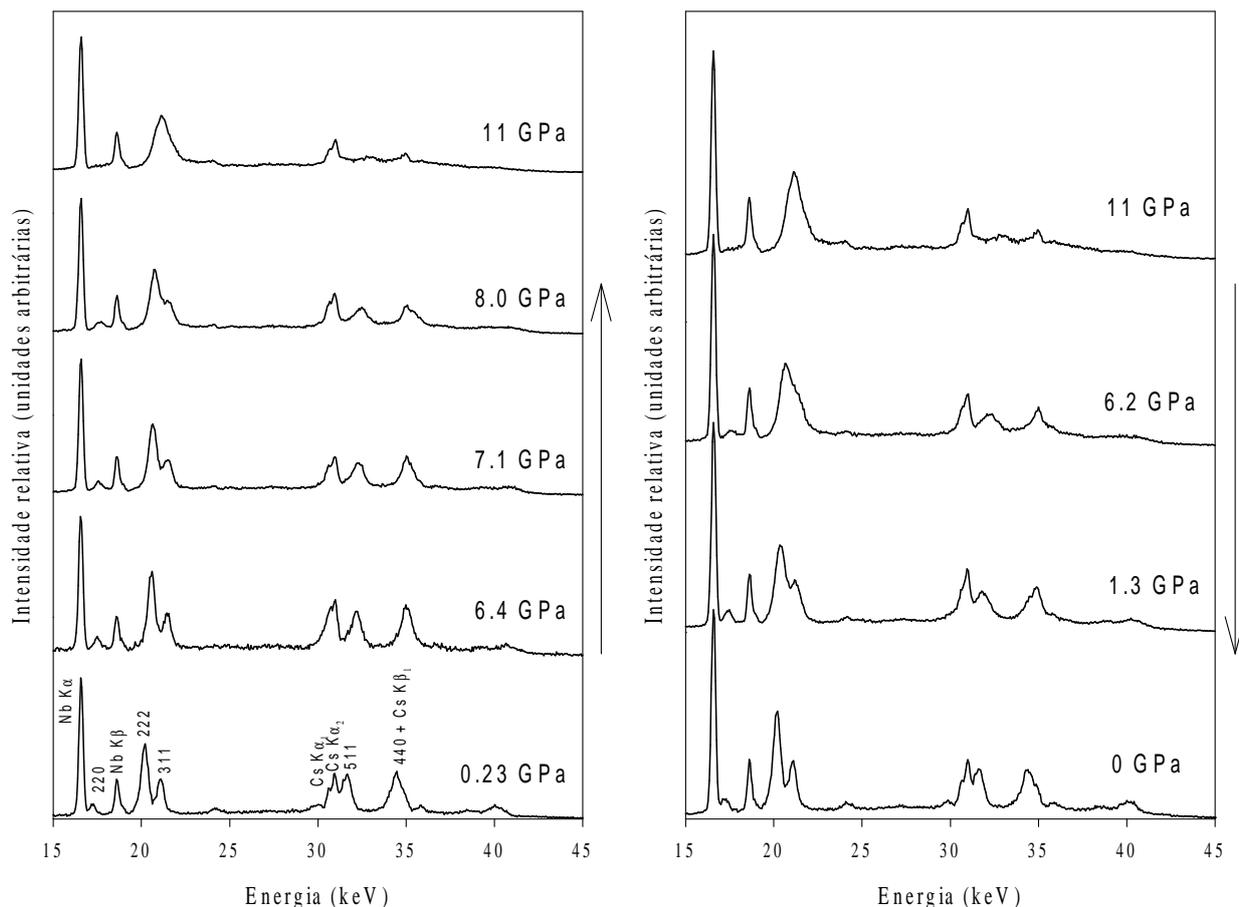


Fig. 29: Seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro CsNbWO<sub>6</sub>. Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). Ângulo de espalhamento  $2\theta=11.27^\circ$  ( $E_d=63.15$  keV Å). Os picos mais destacados são identificados no espectro a 0.23 GPa. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico Nb K $\alpha$ . As setas laterais indicam a seqüência temporal de aquisição dos espectros de difração.

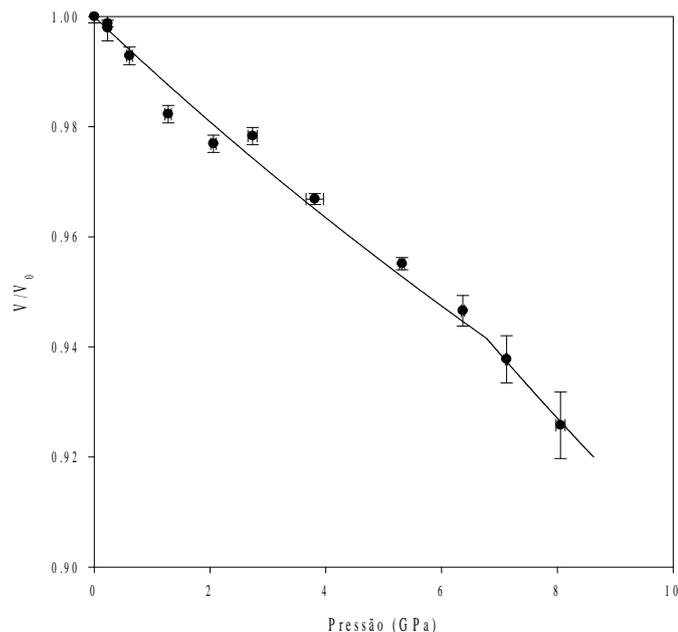


Fig. 30: Dependência com a pressão do volume relativo do pirocloro CsNbWO<sub>6</sub>. A linha contínua representa o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais.

## V. p-WO<sub>3</sub>: TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO COM ESTRUTURA DE PIROCLORO

### A. Síntese e caracterização estrutural

O trióxido de tungstênio, WO<sub>3</sub>, constitui um sistema excepcionalmente rico em polimorfos (veja, por exemplo, as Refs. [89]–[93]. Com a descoberta de uma rota de síntese que permite estabilizar o WO<sub>3</sub> anidro com estrutura de pirocloro, p-WO<sub>3</sub> [94], [95], chegou-se ao caso extremo de pirocloro de defeito, no qual as cavidades da estrutura encontram-se totalmente desocupadas. Foi com o intuito de observar o efeito da pressão sobre esta estrutura aberta limite que incluímos o p-WO<sub>3</sub> em nosso estudo dos pirocloros de defeito.

Dada a facilidade e reversibilidade com que o p-WO<sub>3</sub> intercala os mais variados cátions (incluindo Li, Na, NH<sub>4</sub>, Ag, entre outros), há interesse em sua utilização em dispositivos eletrocromicos [87], [96]–[98]. O p-WO<sub>3</sub> é metaestável nas condições ambiente e transforma-se irreversivelmente na forma termodinamicamente estável, trióxido de tungstênio monoclinico, quando aquecido acima de 400°C [87], [98], [99].

As amostras de óxido de tungstênio com estrutura de pirocloro foram preparadas por via hidrotermal segundo o procedimento descrito nas Refs. [87], [98]. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. A síntese inicia-se com a preparação do tungstato de sódio com estrutura de pirocloro.

Para tanto, 27.5 ml de HCl (Quimex, p.a.) 1M foram adicionados a 20 ml de uma solução 1M de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, mínimo 99%), de modo a obter um pH em torno de 4. É preciso muito cuidado na determinação do pH, pois a estrutura de pirocloro se forma apenas quando o pH final desta mistura estiver entre 3.5 e 4.5. A mistura foi então selada em tubo de vidro e mantida a uma temperatura de 155 °C durante 3 dias, sob pressão autógena de cerca de 5 atm. Após este período, formou-se um precipitado branco, fino, cujo difratograma encontra-se na Fig. 31. O padrão de difração revela uma pequena distorção romboédrica da simetria cúbica da estrutura de pirocloro, tal como observado na Ref. [87]. O parâmetro de rede cúbico,  $a=10.337\text{Å}$ , está em excelente acordo com o valor reportado por Guo e Whittingham para o pirocloro de composição  $\text{Na}_{1.1}\text{W}_2\text{O}_{6.55} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  ( $a=10.332\text{Å}$ ) [98]. Uma vez que o parâmetro de rede dos pirocloros varia substancialmente com o conteúdo de água bem como com o fator de ocupação dos sítios no interior das cavidades cátion (ocupados, neste caso, pelo sódio), a concordância observada no parâmetro de rede constitui um bom indicativo da similaridade entre o produto obtido nesta primeira etapa da síntese e o pirocloro descrito por Guo e Whittingham [98].

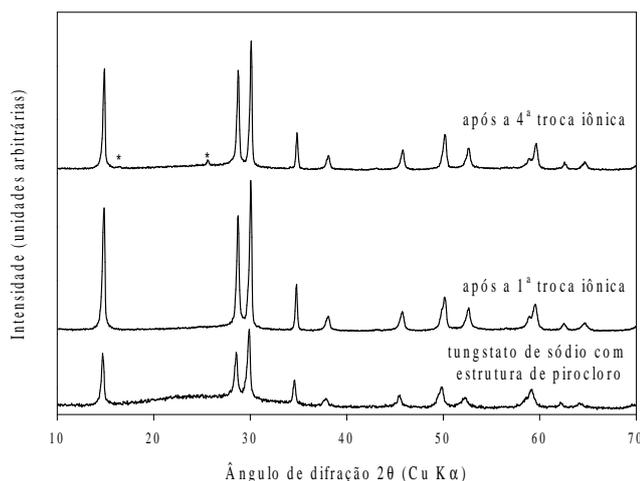


Fig. 31: Pirocloro de sódio - seqüência de espectros de difração de raios X durante a série de trocas iônicas com ácido nítrico. Os asteriscos marcam a posição dos picos da fase contaminante de óxido de tungstênio - tungstita.

O conteúdo de sódio, na amostra de tungstato de sódio com estrutura de pirocloro, foi determinado semiquantitativamente através da análise de fluorescência de raios X, na microsonda eletrônica do Instituto de Geologia da UFRGS. A amostra em pó foi compactada na forma de uma pastilha com cerca de 3 mm de diâmetro, fixada com fita adesiva condutora e recoberta com um filme de carbono. As medidas foram feitas no modo de dispersão em energia (EDS), e o espectro foi excitado através de um feixe eletrônico de 25 nA acelerado por uma diferença de potencial de 20kV. A área analisada foi de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  e o tempo de aquisição foi de 10s. O resultado apontou um conteúdo de sódio em torno de 4.3% (com uma incerteza estimada da ordem de 10%). O resultado esperado para a fração em massa de sódio, de acordo com a fórmula estequiométrica dada acima era de 4.8%. Assim, tanto a análise semiquantitativa do conteúdo de sódio quanto

o resultado de difração de raios X sugerem que o produto da primeira etapa desta síntese coincide com o pirocloro obtido por Guo e Whittingham, a saber  $\text{Na}_{1.1}\text{W}_2\text{O}_{6.55} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ .

O tungstato de sódio com estrutura de pirocloro foi submetido a seguir a uma seqüência de lavagens em  $\text{HNO}_3$  1M, com agitação contínua, a 80°C, por períodos sucessivos não superiores a 1 hora. Este procedimento promoveu a troca iônicas  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ , tendo como produto final  $\text{Na}_{1.1-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{W}_2\text{O}_{6.55} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , cujo padrão de difração pode ser visto na parte superior da Fig. 31. À medida em que as amostras foram submetidas à seqüência de lavagens com ácido nítrico, o conteúdo de sódio foi diminuindo, à princípio rapidamente, tal como ilustrado na Fig. 32. Como se pode observar, duas trocas iônicas em solução de  $\text{HNO}_3$ , cada uma com duração de 1 hora, são suficientes para completar o processo.

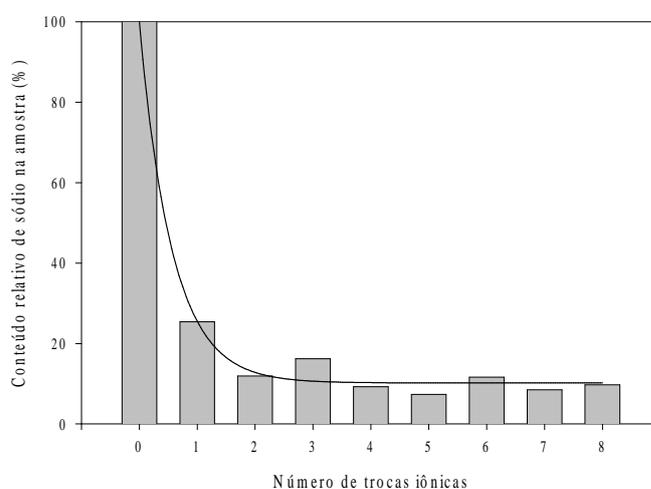
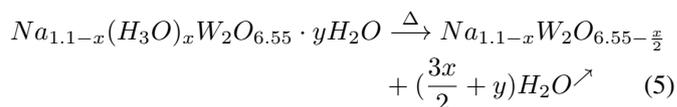


Fig. 32: Conteúdo relativo de sódio no tungstato de sódio com estrutura de pirocloro, em função do número de trocas iônicas com  $\text{HNO}_3$ .

A amostra utilizada nas medidas de difração de raios X na DAC apresentou um conteúdo original de sódio, antes da troca iônica, igual a 4.8% em massa. Após o tratamento com  $\text{HNO}_3$ , o conteúdo final de sódio, tal como determinado com a microsonda eletrônica, era de 0.72%. A análise termogravimétrica (TGA) do material obtido (Fig. 33) indicou uma perda de massa de 7.0% no intervalo de temperatura até cerca de 1000 K. A reação de desidratação pode ser escrita como



O difratograma do produto final, após troca iônica, revelou a presença de tungstita,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cujos picos são assinalados com asteriscos na Fig. 31, em uma concentração de cerca de 10% em massa. Estes resultados, tomados em conjunto, são consistentes com um produto final de estequiometria  $\text{Na}_{0.16}(\text{H}_3\text{O})_{0.94}\text{W}_2\text{O}_{6.55} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ . Este material perde água quando aquecido lentamente até cerca de 570 K, rendendo então o pirocloro  $\text{WO}_3$  anidro, que recupera a água de hidratação ao ser exposto ao ar [87], [98].

Num primeiro momento, os experimentos de difração de raios X na DAC foram feitos com o pirocloro hidratado

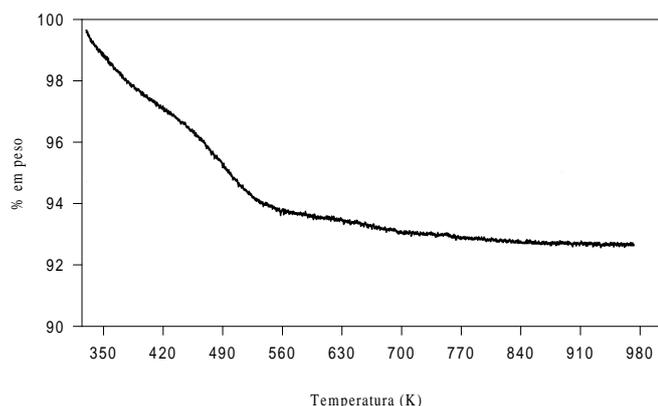


Fig. 33: Análise termogravimétrica do pirocloro de sódio após troca iônica com  $\text{HNO}_3$ .

(p- $\text{WO}_3$  hidratado),  $\text{Na}_{0.16}(\text{H}_3\text{O})_{0.94}\text{W}_2\text{O}_{6.55} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ . O parâmetro de rede cúbico do pirocloro hidratado,  $a=10.274$  Å, está de acordo com o valor obtido nas Ref. [87], [98] ( $a=10.278$  Å). A sistemática de variação do parâmetro de rede dos pirocloros  $\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_{6+\frac{x}{2}} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  com o raio do íon M sugere que o cátion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , com um raio igual a 1.39 Å, encontra-se no sítio 8b, no centro (ou nas proximidades do centro) das cavidades do pirocloro [87], [98].

#### B. Difração de raios X em altas pressões

A amostra de p- $\text{WO}_3$  hidratado, assim preparada, foi carregada na DAC, com meio transmissor de pressão metanol-etanol-água (16:3:1) e um pequeno cristal de rubi como calibrante de pressão.

Alguns espectros representativos da seqüência de medidas de difração de raios X encontram-se na Fig. 34. Como se observa nesta figura, não há indícios de qualquer transformação estrutural até a pressão limite de 9.9 GPa. Não há, também, indícios da transição para a fase II, mais compressível. Pode-se perceber, isso sim, um aumento da intensidade relativa dos picos 311 e 400, no espectro a 6.3 GPa, o que sugere a ocorrência de inserção de água em altas pressões, tal como observado com os pirocloros de amônio e rubídio.

A reação de inserção de água é confirmada pelo aumento de volume do pirocloro, tal como ilustra a Fig. 35, que mostra a variação com a pressão do volume relativo do p- $\text{WO}_3$  hidratado. A inserção de água sob pressão provoca, mais uma vez, o aumento de volume da rede hospedeira. Desta vez, no entanto, o aumento de volume relativo é menor que o observado com os pirocloros  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  e  $\text{RbNbWO}_6$ , o que sugere que a quantidade de água inserida é menor. No entanto, é difícil estimar a quantidade de água inserida, pois o efeito da inserção sobre o volume da cela unitária depende do sítio cristalográfico ocupado pela molécula de água.

A pressão de inserção de água na estrutura do p- $\text{WO}_3$  é inferior à observada em outros pirocloros de defeito, o que é condizente com a entalpia de hidratação, que é de cerca de 4-5 kcal/mol, inferior à observada, por exemplo, com o pirocloro  $\text{KTaWO}_6$  (cerca de 11 kcal/mol) [100], [101]. Isto sugere que as moléculas de água podem transitar com certa facilidade ao longo dos canais e cavidades não-ocupadas na estrutura do p- $\text{WO}_3$ .

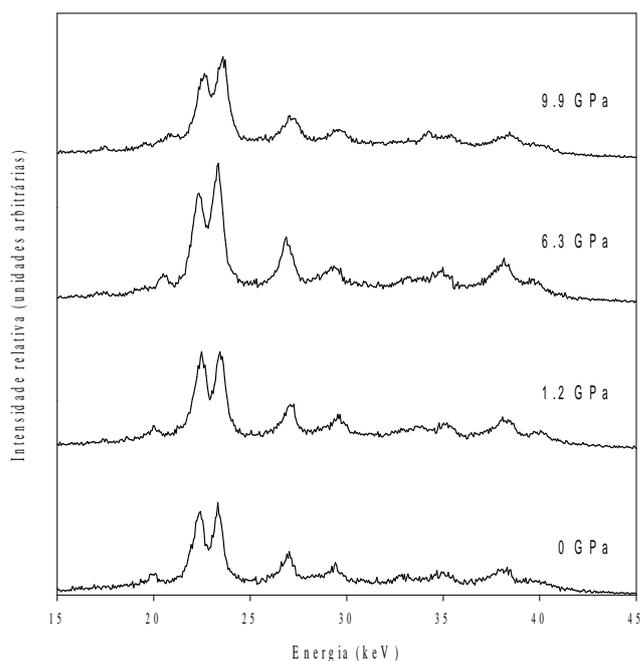


Fig. 34: Seqüência de espectros de difração de raios X por dispersão em energia do pirocloro  $\text{WO}_3$ . Meio transmissor de pressão: metanol-etanol-água (16:3:1). Ângulo de espalhamento  $2\theta=10.28^\circ$  ( $E_d=69.17$  keV Å). A indexação dos picos corresponde àquela dos pirocloros já descritos. O pequeno pico de difração, em torno de 20 keV, pertence à fase tungstita.

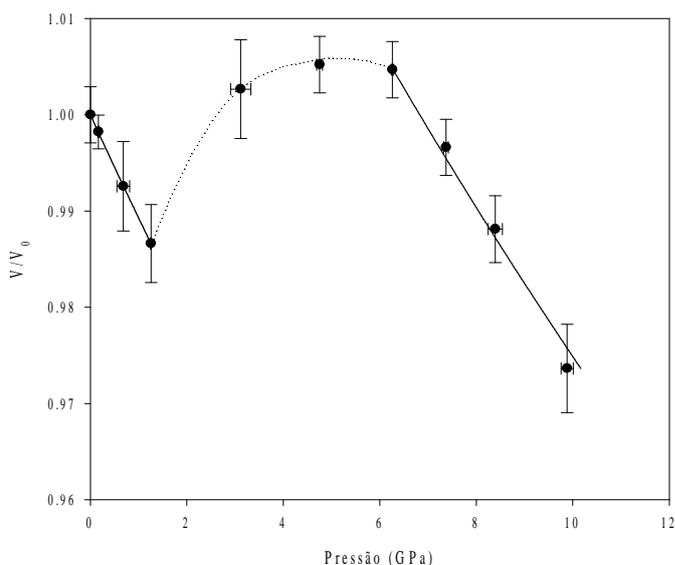


Fig. 35: Dependência do volume relativo do p- $\text{WO}_3$  com a pressão. Meio transmissor: metanol-etanol-água (16:3:1).

Uma das bigornas de diamante, que apresentava trincas localizadas, cedeu a uma pressão pouco superior a 10 GPa, impedindo a observação da reversibilidade da inserção de água no p-WO<sub>3</sub>. O módulo volumétrico do p-WO<sub>3</sub>, B<sub>0</sub> = 90±1 GPa, é similar ao da perovskita pseudo-cúbica, Na<sub>0.55</sub>WO<sub>3</sub> [102].

#### VI. COMPORTAMENTO EM ALTAS PRESSÕES DOS PIROCLOROS AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: DEPENDÊNCIA COM O CÁTION A

A Fig. 36 apresenta um resumo do comportamento dos pirocloros de defeito ANbWO<sub>6</sub> (A=Rb, NH<sub>4</sub>, Cs), no que se refere à variação do volume relativo com a pressão, para as fases I, II e as fases de inserção de água. Por uma questão de clareza, a figura mostra apenas as curvas que representam o resultado do ajuste da equação de Birch-Murnaghan (com B'<sub>0</sub> = 4) aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos deste ajuste encontram-se na Tabela III, que apresenta o volume e o módulo volumétrico à pressão zero, das diferentes fases observadas nos experimentos de difração de raios X conduzidos com os pirocloros de defeito.

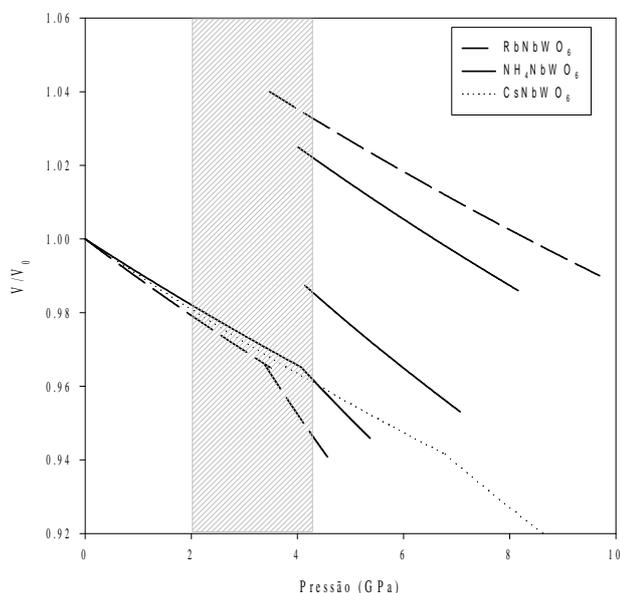


Fig. 36: Variação com a pressão do volume relativo dos pirocloros de defeito AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (A=Cs, Rb, NH<sub>4</sub>; B=Nb, W). A região hachurada representa o intervalo típico de pressão na qual se dá a reação de inserção de água (menos para o pirocloro CsNbWO<sub>6</sub>, que não exhibe este efeito).

Como ilustra a Fig. 36, a reação de inserção de água nos pirocloros de amônio e rubídio se dá entre 2 GPa e 4 GPa, mas não ocorre com o pirocloro de cério. No caso do pirocloro WO<sub>3</sub> hidratado, a inserção de água parece se estender até cerca de 6 GPa.

A pressão em que ocorre a transição para a fase mais compressível, de alta pressão (fase II), depende da espécie química inserida no interior das cavidades do pirocloro, tal como resumida na Tabela IV. Esta tabela também apresenta o volume da cela unitária na qual se dá a transição I→II, para cada pirocloro de defeito. Estes dados encontram-se representados graficamente na Fig. 37.

O efeito da inserção de água em altas pressões sobre o módulo volumétrico do pirocloro de amônio, é distinto daquele observado com os pirocloros RbNbWO<sub>6</sub> e p-WO<sub>3</sub>. De fato,

TABELA III: Raio iônico do cátion A [98], módulo volumétrico e volume da cela unitária à pressão ambiente das diferentes fases dos pirocloros de defeito ANbWO<sub>6</sub>.

Pirocloro	Raio iônico (Å)	V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	B <sub>0</sub> (GPa)
NH <sub>4</sub> NbWO <sub>6</sub> , fase I	1.50	1117	107(2)
fase II		1162(9)	46(4)
fase de inserção parcial de H <sub>2</sub> O		1170(5)	61(2)
fase de inserção de H <sub>2</sub> O		1196(2)	84(2)
RbNbWO <sub>6</sub> , fase I	1.48	1113	91(2)
fase II		1181(7)	30(2)
fase de inserção		1196(1)	101(1)
CsNbWO <sub>6</sub>	1.67	1126	100(2)
fase II		1181(10)	51(4)
(H <sub>3</sub> O)WO <sub>3</sub> · 1/3 H <sub>2</sub> O	1.38	1084	90(1)
fase de inserção		1157(2)	92(3)

TABELA IV: Condições de pressão e volume em que se observam a transição de fase I→II nos pirocloros de defeito ANbWO<sub>6</sub> (A=NH<sub>4</sub>, Rb, Cs).

Pirocloro	P <sub>T</sub> I=II (GPa)	V <sub>T</sub> (Å <sup>3</sup> )	V <sub>T</sub> /V <sub>01</sub>
NH <sub>4</sub> NbWO <sub>6</sub>	3.4	1076	0.966
RbNbWO <sub>6</sub>	4.1	1078	0.965
CsNbWO <sub>6</sub>	6.8	1060	0.942

conforme a Tabela III, enquanto a inserção de água provoca uma diminuição do módulo volumétrico do NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub>, a mesma reação de inserção provoca um ligeiro aumento do módulo volumétrico dos pirocloros de rubídio e p-WO<sub>3</sub>. Ao que parece, a expansão da rede, resultante do processo de inserção da água, provoca a ruptura das ligações de hidrogênio N-H...O, entre os íons amônio e os átomos de oxigênio do framework. Estas ligações de hidrogênio, cuja evidência experimental foi discutida anteriormente, podem contribuir para aumentar ligeiramente o módulo volumétrico do pirocloro de amônio, que é maior que o do RbNbWO<sub>6</sub>, apesar do volume molar deste último ser menor (veja Fig. 38). É possível que a ruptura destas ligações de hidrogênio leve à diminuição observada no módulo volumétrico das fases inseridas do pirocloro de amônio. À medida em que o conteúdo de água inserida se torna maior, aumenta também o bulk modulus da fase inserida do NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub>, mas não a ponto de compensar o efeito da expansão da rede hospedeira.

A transição II→III nos pirocloros de defeito é influenciada pela reação de inserção de água e pelo estado de tensão deviatória a que a amostra está submetida. A inserção de água nos pirocloros de amônio e rubídio estabiliza a estrutura e desloca a transição II→III para pressões mais elevadas. No caso do RbNbWO<sub>6</sub>, na fase inserida com água, a transição para a fase III não ocorreu até a pressão limite atingida, que foi de 9.2 GPa. Já no caso do NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub> hidratado, até a pressão limite de 8.3 GPa não houve qualquer indício da transição para a fase III. O mesmo pode-se dizer do p-WO<sub>3</sub> hidratado, cuja transição para a fase III não foi observada até a pressão máxima a que ele foi submetido, que foi cerca de 10 GPa. Nas fases anidras, a transição II→III se dá em torno de 6 GPa para RbNbWO<sub>6</sub> e NH<sub>4</sub>NbWO<sub>6</sub>. Em uma série de medidas com este último, usando NaCl como meio transmissor, a transição para a fase III ocorreu acima de 7 GPa, o que aponta para a influência da hidrostática do meio sobre esta transição.

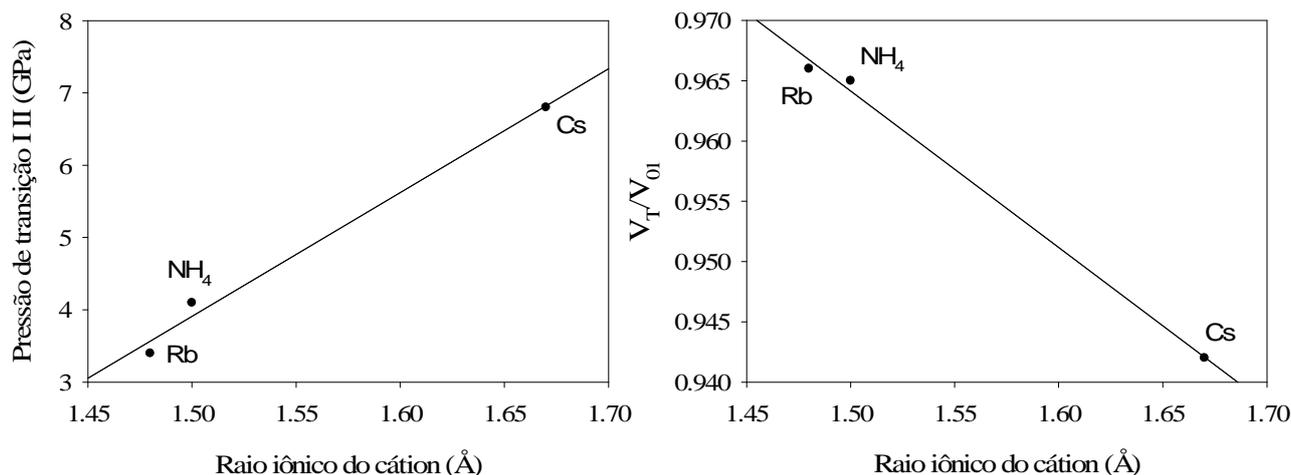


Fig. 37: Dependência com o raio iônico do cátion A da pressão de transição I→II e volume relativo na pressão de transição para os pirocloros de defeito ANbWO<sub>6</sub> (A=NH<sub>4</sub>,Rb,Cs).

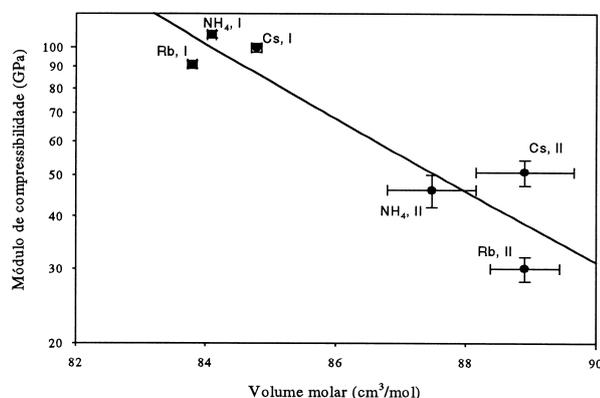


Fig. 38: Dependência com o volume molar à pressão ambiente do bulk modulus dos pirocloros de defeito ANbWO<sub>6</sub>, fases I e II. A linha contínua representa o ajuste de uma função de potência,  $B_0 V_0^n = \text{constante}$ , com  $n=20.8$ .

Esta transição para a fase III, no pirocloro CsNbWO<sub>6</sub>, se dá acima de 8 GPa e, na seqüência de diminuição da pressão, esta fase ficou retida até cerca de 1 GPa.

De um modo geral, pode-se dizer que, de acordo com nossos resultados, nos pirocloros de defeito ANbWO<sub>6</sub>, a transição I→II se dá a pressões maiores, à medida em que aumenta o raio iônico do cátion A, o mesmo ocorrendo para a transição II→III. Conclusões semelhantes a esta foram obtidas por Serghiou, Reichman e Bohler [103], em um estudo sobre os fatores geométricos que afetam o processo de amorfização em altas pressões, e também por Morón, Palacio e Clark [104], em um estudo sobre a correlação entre pressão hidrostática e pressão química. Uma das razões para este comportamento reside no fato de que quanto maior o volume ocupado pelo cátion, menor será o espaço disponível para um eventual rearranjo estrutural do *framework* que, portanto, só irá ocorrer com uma força motriz (pressão) maior. Outra possível explicação estaria na capacidade dos cátions de maior raio iônico de suportar tensões induzidas pela aplicação de altas pressões, mediante uma redistribuição espacial dos elétrons de valência, sem a necessidade de alterações significativas da posição média do caroço iônico [103]. A determinação do

exato mecanismo pelo qual a estrutura cristalina dos pirocloros de defeito se rearranja, quando submetida a altas pressões, terá de esperar até que seja possível obter espectros de difração de raios X (e/ou nêutrons) por dispersão angular, *in situ*, com os quais se possa fazer refinamento estrutural e, no caso das transições de fase, a determinação da estrutura das fases de alta pressão.

## VII. CONCLUSÃO

Os pirocloros de defeito descritos neste trabalho revelaram uma considerável riqueza de fenômenos interessantes em altas pressões, incluindo a reação de inserção de água com aumento de volume da rede hospedeira, transições de fase para estruturas mais compressíveis (fase II, com simetria cúbica, possivelmente F23) e, finalmente, a transição para uma fase III, cujos indícios apontam para uma distorção romboédrica da fase cúbica. A estas observações, deve-se adicionar o estudo da estrutura e transições de fase em alta e baixa temperatura do pirocloro de amônio. Desdobramentos posteriores dos estudos reportados neste artigo incluem a observação de um deslocamento do cátion com a inserção de água em pirocloros de defeito [105] e o aumento de volume devido a reações de inserção em zeólitas [106], [107]. Tudo isto aponta para a grande variedade de estudos, em distintas condições de pressão, temperatura e composição, que podem ser conduzidos com esta família de compostos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

## VIII. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, University Press, 2 edition, 1950.
- [2] D.W. MURPHY, J.L. DYE, and S.M. ZAHURAK, "Alkali-metal insertion in the pyrochlore structure," *Inorganic Chemistry*, vol. 22, pp. 3679–3681, 1983.
- [3] N.N. KOLPAKOVA, A. PIETRASZKO, S. WAPLAK, and L. SZCZEPANSKA, "Isostructural phase transition in the cubic oxide pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ," *Solid State Communications*, vol. 79, no. 9, pp. 707–710, 1991.
- [4] W.W. BARKER, GRAHAM J., O. KNOP, and F. BRISSE, *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*, chapter Crystal chemistry of oxide pyrochlores, Amsterdam, North-Holland, 1970.

- [5] B.C. CHAKOUMAKOS, "Systematics of the pyrochlore structure type," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 53, pp. 120–129, 1984.
- [6] M.R. KUNTZ, *Untersuchung des mechanismus der protonenleitung in  $NH_4TaWO_6$  und  $NH_4NbWO_6$* , Ph.D. thesis, Erlangen, 1988.
- [7] R. HINRICHS, *Impendanzspektroskopie an protonenleitern unter hohem druck*, Ph.D. thesis, Erlangen, 1995.
- [8] G. Hoogers, "Fuel cells: power for the future," *Physics World*, pp. 31–36, August 1998.
- [9] D. BABEL, PAUSEWANG, G., and W. VIEBAHN, "Die struktur einiger fluoride, oxide und oxidfluorid  $ame_2x_6$ : der rbnicrf6-typ," *Z. Naturforschg*, vol. 22b, pp. 1219, 1967.
- [10] B. DARRIET, M. RAT, J. GALY, and P. HAGENMULLER, "Sur quelques nouveaux pyrochlores des systemes  $MTO_3$ - $WO_3$  et  $MTO_3$ - $TeO_3$  (M= K, Rb, Cs, Tl; T= Nb, Ta)," *Materials Research Bulletin*, vol. 6, pp. 1305–1316, 1971.
- [11] G. ORY, J.L. FOURQUET, C. JACOBONI, J.P. MIRANDAY, and R.R. PAPE, "Localisation des cations monovalents dans les pyrochlores  $A^I B_2 X_6$  (A<sup>I</sup>= Rb, Cs, Tl): mise en évidence de nouvelles positions cristallographiques dans le cas du thallium," *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie des Sciences Serie C*, vol. 273, pp. 747–750, 1971.
- [12] J.L. FOURQUET, C. JACOBONI, and R. PAPE, "Les pyrochlores  $A^I B_2 X_6$ : mise en évidence de l'occupation par le cation  $A^I$  de nouvelles positions cristallographiques dans le group d'espace  $fd3m$ ," *Materials Research Bulletin*, vol. 8, pp. 393–404, 1973.
- [13] J.M. LONGO, P.M. RACCAH, and J.B. GOODENOUGH, " $Pb_2M_2O_{7-x}$  (M= Ru, Ir, Re) - preparation and properties of oxygen deficient pyrochlores," *Materials Research Bulletin*, vol. 4, pp. 191–202, 1969.
- [14] H.D. MEGAW, *Ferroelectricity in crystals*, London, Methuen, 1957.
- [15] F. JONA, G. SHIRANE, and R. PEPINSKY, "Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric  $Cd_2Nb_2O_7$  and related compounds," *Physical Review*, vol. 98, pp. 903–909, 1955.
- [16] A. JAYARAMAN, G.A. KOUROUKLIS, A.S. COOPER, and G.P. ESPINOSA, "High-pressure raman and optical absorption studies on lead pyroniobate ( $Pb_2Nb_2O_7$ ) and pressure-induced phase transitions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 1091–1094, 1990.
- [17] D.G. BRUNNER and G. A. TOMANDL, "New proton-conducting ceramic: part ii, preparation of proton-conducting  $NH_4NbWO_6$  and  $NH_4TaWO_6$ ," *Advanced Ceramic Materials*, vol. 2, pp. 794–797, 1987.
- [18] D. ROULT, C. MICHEL, and B. RAVEAU, "Sur l'évolution thermique des pyrochlores d'hydroxion et d'ammonium  $H_3OMWO_6$ ,  $H_4OM_2O_6$  et  $NH_4MWO_6$  (M=Nb,Ta)," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 36, pp. 61–66, 1974.
- [19] R. HINRICHS, G. TOMANDL, and J.A.H. JORNADA, "Dependence of proton conductivity in  $NH_4NbWO_6$  on high hydrostatic pressure," *Solid State Ionics*, vol. 77, pp. 257–262, 1995.
- [20] M. KUNTZ and G. TOMANDL, "Investigation of ammonium sites in  $NH_4NbWO_6/ND_4NbWO_6$ -ceramics by neutron powder diffraction," *Solid State Ionics*, vol. 27, pp. 211–301, 1988.
- [21] International Union of Crystallography, *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 3, Kynoch Press, 1974.
- [22] H. MÖLLER, W. MÜLLER-WARMUTH, M. KUNTZ, and G. TOMANDL, "Nmr studies of molecular motion in various defect pyrochlores containing ammonium," *BERICHTE DER BUNSEN-GESELLSCHAFT-PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, vol. 93, no. 2, pp. 140–146, 1989.
- [23] K. N. Trueblood, H. B. Bürgi, H. Burzlaff, J. D. Dunitz, C. M. Gramaccioli, and Schulz, "Atomic displacement parameter nomenclature: report of a subcommittee on atomic displacement parameter nomenclature," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 52, pp. 770–782, 1996.
- [24] M. Kuntz, G. Tomandl, and A. Hoser, "Investigation of ammonium sites in proton conducting  $NH_4TaWO_6/ND_4TaWO_6$ -ceramics by neutron powder diffraction," *Solid State Ionics*, vol. 25, no. 2-3, pp. 121–130, 1987.
- [25] C.A. Perotoni, J. Haines, and J.A.H. da Jornada, "Crystal structure and phase transition in the defect pyrochlore  $nh_4nbwo_6$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 141, pp. 537–545, 1998.
- [26] H.M. RIETVELD, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, 1969.
- [27] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, Feb 1999.
- [28] R.A. Young, *The Rietveld Methods*, IUCr monographs on crystallography. Oxford University Press on Demand, 1996.
- [29] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, *Reference guide for the computer program FullProf*, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay, France, 1996.
- [30] L. W. Finger, D. E. Cox, and A. P. Jephcoat, "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 27, no. 6, pp. 892–900, Dec 1994.
- [31] M. A. G. Aranda, E. R. Losilla, A. Cabeza, and S. Bruque, "Effective correction of peak asymmetry: Rietveld refinement of high-resolution synchrotron powder data of  $Li_{1.8}(Hf_{1.2}Fe_{0.8})(PO_4)_3$ ," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 31, no. 1, pp. 16–21, Feb 1998.
- [32] J.-F. Béjar and G. Baldinozzi, "Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 26, no. 1, pp. 128–129, Feb 1993.
- [33] International Union of Crystallography, *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 1, Birmingham, Kynoch Press, 1968.
- [34] L.D. Landau and E.M. Lifshits, *Physique Statistique*, Mir, 1967.
- [35] H. Bärnighausen, "Group-subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry," *Mach*, vol. 9, pp. 139–175, 1980.
- [36] G. CHAPUIS, "Symmetry relationships between crystal structures and their practical applications," in PARTHÉ, E. (ed.) *Proceedings of the NATO Advanced Study on Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry and the 19th International School of Crystallography*, Erice, Sicily, Italy, May 29-June 7 1992, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- [37] H.F. Franzen, *Physical chemistry of inorganic crystalline solids*, chapter VII, Springer-Verlag, 1986.
- [38] O.V. KOVALEV, "Possible changes of the symmetry  $O_h^7$ ," *Soviet Physics Solid State, USSR*, vol. 2, pp. 1105–1106, 1960.
- [39] W. H. Baur and E. Tillmanns, "How to avoid unnecessarily low symmetry in crystal structure determinations," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 42, no. 1, pp. 95–111, Feb 1986.
- [40] E. K. H. Salje, "Crystallography and structural phase transitions, an introduction," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 47, no. 5, pp. 453–469, Sep 1991.
- [41] H.E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, International series of monographs on physics. Oxford University Press, 1971.
- [42] A.V. STAF'EV, A.A. BOSENKO, and V.I. VORONKOVA, "Dielectric optical properties and ionic conductivity of crystals of  $TiNbWO_6$  and  $RbNbWO_6$ ," *Soviet Physics Crystallography, USSR*, vol. 31, pp. 575–578, 1986.
- [43] N.N. BYDANOV, T.S. CHERNAYA, and L.A. et al. MURADYAN, "Neutron-diffraction refinement of atomic structures of crystals of  $RbNbWO_6$  and  $TiNbWO_6$ ," *Soviet Physics Crystallography, USSR*, vol. 32, pp. 363–368, 1987.
- [44] T.M.H. Costa, M.R. Gallas, E.V. Benvenuti, and J.A.H. da Jornada, "Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 220, no. 2-3, pp. 195–201, 1997.
- [45] E.R. Lippincott and R. Scheoeder, "One-dimensional model of the hydrogen bond," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 6, pp. 1099–1106, 1955.
- [46] SEKIYA T., YAMAMOTO T., and TORII Y., "Cation ordering in (NaLa)(MgW)O<sub>6</sub> with the perovskite structure," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 57, no. 7, pp. 1859–1862, 1984.
- [47] T. G. Fawcett, C. E. Crowder, S. J. Brownell, Y. Zhang, C. Hubbard, W. Schreiner, G. P. Hamill, T. C. Huang, E. Sabino, J. I. Langford, R. Hamilton, and D. Louër, "Establishing an instrumental peak profile calibration standard for powder diffraction analyses: International round robin conducted by the jcpds-icdd and the u.s. national bureau of standards," *Powder Diffraction*, vol. 3, pp. 209–218, 12 1988.
- [48] H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley Interscience Publication. New York, John Wiley & Sons, 2 edition, 1974.
- [49] Martin Kunz and I.David Brown, "Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d0 transition metals," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 115, no. 2, pp. 395–406, 1995.
- [50] A.W. Sleight, F.C. Zumsteg, J.R. Barkley, and J.E. Gulley, "Acentricity and phase transitions for some  $AM_2X_6$  compounds," *Materials Research Bulletin*, vol. 13, no. 11, pp. 1247–1250, 1978.
- [51] V. Kahlenberg and H. Böhm, "X-ray diffraction investigation of the defect pyrochlore  $Bi_{1.61}Zn_{0.18}Ti_{1.94}V_{0.06}O_{6.62}$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 223, no. 1, pp. 142–146, 1995.
- [52] Roland C Rouse, Pete J Dunn, Donald R Peacor, and Liping Wang, "Structural studies of the natural antimonian pyrochlores: I. mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 141, no. 2, pp. 562–569, 1998.
- [53] Ismunandar, Brendan J. Kennedy, and Brett A. Hunter, "Surface segregation and oxygen vacancy ordering in defect pyrochlores," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 130, no. 1, pp. 81–89, 1997.

- [54] Brendan J. Kennedy, "Oxygen vacancies in pyrochlore oxides: Powder neutron diffraction study of  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.5}$  and  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 123, no. 1, pp. 14–20, 1996.
- [55] R.A. Beyerlein, H.S. Horowitz, J.M. Longo, M.E. Leonowicz, J.D. Jorgensen, and F.J. Rotella, "Neutron diffraction investigation of ordered oxygen vacancies in the defect pyrochlores,  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$  and  $\text{Pb}_2\text{TiNb}_2\text{O}_{6.5}$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 51, no. 2, pp. 253–265, 1984.
- [56] J.A. Alonso, C. Cascales, I. Rasines, and J. Pannetier, "Oxygen-vacancy disordering revised in the defect pyrochlores  $\text{Pb}_2(\text{Cr}_0.5\text{Sb}_1.5)\text{O}_{6.5}$  and  $\text{Pb}_2(\text{TiSb})\text{O}_{6.5}$ ," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 156–157, pp. 107–108, 1989.
- [57] C. A. PEROTTONI and J. A. H. da JORNADA, "Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões," *Exatec*, vol. 2, no. 61, 2003.
- [58] C. A. Perottoni and J. A. H. da Jornada, "Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante," *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol. 17, no. 2, pp. 39–53, 2004.
- [59] C.A. Perottoni, "Estrutura e transições de fase do composto  $\text{NH}_4\text{NbWO}_6$  sob altas pressões," M.S. thesis, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.
- [60] C. A. PEROTTONI and J. A. H. JORNADA, "Pressure induced water insertion in the defect pyrochlore  $\text{nh}_4\text{nbwo}_6$ ," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 2991–2994, 15 1997.
- [61] J. B. Clarke, J. W. Hastie, L. H. E. Kihlberg, and R. Metselaar, "Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (Iupac recommendations 1994)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 3, pp. 577–594, 1994.
- [62] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, New York, John Wiley, 2 edition, 1985.
- [63] R.M. Hazen and L.W. Finger, "Compressibility of zeolite 4a is dependent on the molecular size of the hydrostatic pressure medium," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 6, pp. 1838–1840, 1984.
- [64] R.M. Hazen, "Zeolite molecular sieve 4a: Anomalous compressibility and volume discontinuities at high pressure," *Science*, vol. 219, no. 4588, pp. 1065–1067, 1983.
- [65] G.A. Samara, L.V. Hansen, R.A. Assink, B. Morosin, J.E. Schirber, and D. Loy, "Effects of pressure and ambient species on the orientational ordering in solid  $\text{c60}$ ," *Physical Review B*, vol. 47, no. 8, pp. 4756–4764, 1993.
- [66] J. Koepke and H. Schulz, "Single crystal structure investigations under high-pressure of the mineral cordierite with an improved high-pressure cell," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 13, no. 3, pp. 165–173, 1986.
- [67] A. Jayaraman, S.Y. Wang, L.C. Ming, and S.-W. Cheong, "Pressure-induced intercalation and amorphization in the spin-peierls compound  $\text{CuGeO}_3$ ," *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 12, pp. 2356–2359, 1995.
- [68] A.R. Goñ, T. Zhou, U. Schwarz, R.K. Kremer, and K. Syassen, "Pressure-temperature phase diagram of the spin-peierls compound  $\text{CuGeO}_3$ ," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 6, pp. 1079–1082, 1996.
- [69] A. Jayaraman, S.K. Sharma, S.Y. Wang, and S.-W. Cheong, "Pressure-induced phases in the spin-peierls compound  $\text{CuGeO}_3$ ," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 55, no. 9, pp. 5694–5699, 1997.
- [70] S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura, and M. Watanabe, "Pressure-induced intercalation of alcohol molecules into a layered titanate," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 2044–2046, 1998.
- [71] H. Poulet and J.P. Mathieu, *Vibration spectra and symmetry of crystals*, New York, Gordon and Breach, 1976.
- [72] J.E. Schirber and B. Morosin, "'compressibility collapse' transition in  $\text{ReO}_3$ ," *Physical Review Letters*, vol. 42, no. 22, pp. 1485–1487, 1979.
- [73] J.E. Schirber, B. Morosin, R.W. Alkire, A.C. Larson, and P.J. Vergamini, "Structure of  $\text{reo}_3$  above the "compressibility collapse" transition," *Physical Review B*, vol. 29, no. 7, pp. 4150–4152, 1984.
- [74] R.M. Hazen, D.C. Palmer, L.W. Finger, G.D. Stucky, W.T.A. Harrison, and T.E. Gier, "High-pressure crystal chemistry and phase transition of  $\text{RbTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, no. 7, pp. 1333–1344, 1994.
- [75] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Springer Netherlands, 2 edition, 1980.
- [76] M. Gorman, "The evidence from infrared spectroscopy for hydrogen bonding: A case history of the correlation and interpretation of data," *Journal of Chemical Education*, vol. 34, no. 6, pp. 304–306, 1957.
- [77] G.C. Pimentel and C.H. Sederholm, "Correlation of infrared stretching frequencies and hydrogen bond distances in crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, no. 4, pp. 639–641, 1956.
- [78] "Unichem chemistry codes - <http://www.cesup.ufrgs.br>."
- [79] S.D. Hamann and M. Linton, "Infrared spectra and phase transitions of solids under pressure - 1," *High Temperatures - High Pressures*, vol. 7, no. 2, pp. 165–175, 1975.
- [80] R.J. Angel, "New phenomena in minerals at high pressures," *Phase Transitions*, vol. 59, no. 1-3 SEC. B, pp. 105–119, 1996.
- [81] A. G. Christy, "Isosymmetric structural phase transitions: phenomenology and examples," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 51, no. 5, pp. 753–757, Oct 1995.
- [82] J. Pannetier, "Phase transition in  $\text{RbNbWO}_6$ : The pyrochlore structure revisited," *Solid State Communications*, vol. 34, no. 6, pp. 405 – 408, 1980.
- [83] Marcel Ganne and Michel Tournoux, "Structure et anomalie diélectrique de  $\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ ," *Materials Research Bulletin*, vol. 10, no. 12, pp. 1313 – 1317, 1975.
- [84] A. Le Bail, H. Duroy, and J.L. Fourquet, "Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by x-ray powder diffraction," *Materials Research Bulletin*, vol. 23, no. 3, pp. 447–452, 1988.
- [85] Walter John Moore, *Físico-Química*, vol. 1, São Paulo, Edgard Blücher, 1980.
- [86] L. Gerward, J.Staun Olsen, and U. Benedict, "On the use of distorted fcc structures for describing high-pressure phases," *Physica B+C*, vol. 144, no. 1, pp. 72–78, 1986.
- [87] Kenneth P. Reis, A. Ramanan, and M. Stanley Whittingham, "Synthesis of novel compounds with the pyrochlore and hexagonal tungsten bronze structures," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 96, no. 1, pp. 31–47, 1992.
- [88] L. G. Nikiforov, S. I. Urbanovich, and V. V. Shuvalov, "A new type of polymorphism," *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 55, pp. 1065, 1981.
- [89] Y. Xu, S. Carlson, and R. Norrestam, "Single crystal diffraction studies of  $\text{WO}_3$  at high pressures and the structure of a high-pressure  $\text{WO}_3$  phase," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 132, no. 1, pp. 123–130, 1997.
- [90] P.M. Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt, "Structure refinement of triclinic tungsten trioxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, no. 10, pp. 1305–1315, 1995.
- [91] P.M. Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt, "Ferroelectric tungsten trioxide," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 131, no. 1, pp. 9–17, 1997.
- [92] E. Salje and K. Viswanathan, "Physical properties and phase transitions in  $\text{wo}_3$ ," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 31, pp. 356–359, 1975.
- [93] K.R. Locherer, I.P. Swainson, and E.K.H. Salje, "Phase transitions in tungsten trioxide at high temperatures - a new look," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 11, no. 35, pp. 6737–6756, 1999.
- [94] A. Coucou and M. Figlarz, "A new tungsten oxide with 3d tunnels:  $\text{Wo}_3$  with the pyrochlore-type structure," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, no. PART 2, pp. 1762–1765, 1988.
- [95] R. Nedjar, M.M. Borel, M. Hervieu, and B. Raveau, "Une nouvelle forme de trioxyde de tungstène: Les oxydes  $\text{WO}_3$  et  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  a structure pyrochlore," *Materials Research Bulletin*, vol. 23, no. 1, pp. 91–97, 1988.
- [96] J.-D. Guo, K.P. Reis, and M. Stanley Whittingham, "Open structure tungstates: Synthesis, reactivity and ionic mobility," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, no. PART 1, pp. 305–314, 1992.
- [97] L. Hernán, M. Macías, J. Morales, L. Sánchez, and J.I. Tirado, "Lithium insertion into pyrochlore  $\text{WO}_3$ ," *Solid State Ionics*, vol. 48, no. 3–4, pp. 231–240, 1991.
- [98] Jing-Dong Guo and M. Stanley Whittingham, "Tungsten oxides and bronzes: Synthesis, diffusion and reactivity," *International Journal of Modern Physics B*, vol. 7, no. 23n24, pp. 4145–4164, 1993.
- [99] M. Figlarz, B. Gerand, B. Dumont, A. Delahaye-Vidal, and F. Portemer, "Chimie douce and phase transitions," *Phase Transitions*, vol. 31, no. 1–4, pp. 167–179, 1991.
- [100] M. Pijolat, M. Soustelle, A. Coucou, F. Portemer, and M. Figlarz, "Zeolitic behaviour of water in a new  $\text{WO}_3$  polymorph with a pyrochlore-type structure and vacant 3d tunnels," *Journal de Chimie Physique*, vol. 87, no. 7–8, pp. 1223–1232, 1990.
- [101] A. Jerez, S. García-Martin, M.I. Veiga, M. Gaitán, and C. Pico, "Thermal behaviour of hydrated pyrochlores  $\text{K}(\text{NbW})\text{O}_6$  and  $\text{K}(\text{TaW})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ," *Thermochimica Acta*, vol. 120, pp. 41–45, 1987.
- [102] R.M. Hazen and L.W. Finger, "Compressibilities and high-pressure phase transitions of sodium tungstate perovskites ( $\text{Na}_x\text{WO}_3$ )," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 2, pp. 311–313, 1984.
- [103] G. Serghiou, H.-J. Reichmann, and R. Boehler, "Size criterion for amorphization of molecular ionic solids," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 55, no. 22, pp. 14765–14769, 1997.

- [104] M. C. Morón, F. Palacio, and S. M. Clark, "Pressure-induced structural phase transitions in the  $AMnF_4$  series ( $A=Cs, Rb, K$ ) studied by synchrotron x-ray powder diffraction: Correlation between hydrostatic and chemical pressure," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 54, no. 10, pp. 7052–7061, 1996.
- [105] P.W. Barnes, P.M. Woodward, Y. Lee, T. Vogt, and J.A. Hriljac, "Pressure-induced cation migration and volume expansion in the defect pyrochlores  $ANbWO_6$  ( $A = NH_4^+, Rb^+, H^+, K^+$ )," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 15, pp. 4572–4579, 2003.
- [106] Y. Lee, T. Vogt, J.A. Hriljac, J.B. Parise, and G. Artioli, "Pressure-induced volume expansion of zeolites in the natrolite family," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 19, pp. 5466–5475, 2002.
- [107] Y. Lee, J.A. Hriljac, S.J. Kim, J.C. Hanson, and T. Vogt, "Pressure-induced hydration at 0.6 gpa in a synthetic gallosilicate zeolite," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 20, pp. 6036–6037, 2003.