



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

MARIA LUIZA DE ARAUJO DORNELES

**Nova Fase Polimórfica do Cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Síntese
Hidrotérmica, Estrutura e Transição de Fase Induzida por
Temperatura**

SÃO LUÍS – MA

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF

MARIA LUIZA DE ARAUJO DORNELES

**Nova Fase Polimórfica do Cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Síntese
Hidrotermica, Estrutura e Transição de Fase Induzida por
Temperatura**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do
Maranhão como requisito para obtenção do título de
mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura

SÃO LUÍS – MA

2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Araujo Dorneles, Maria Luiza de.

Nova Fase Polimórfica do Cristal de NaGdMoO₄2: Síntese Hidrotérmica, Estrutura e Transição de Fase Induzida por Temperatura / Maria Luiza de Araujo Dorneles. - 2024.
80 p.

Coorientador(a) 1: Alan Silva de Menezes.

Orientador(a): João Victor Barbosa Moura.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

1. NaGd(moo₄)₂. 2. Síntese Hidrotérmica. 3. Difração de Raio X. 4. Espalhamento Raman. I. Barbosa Moura, João Victor. II. Silva de Menezes, Alan. III. Título.

MARIA LUIZA DE ARAUJO DORNELES

Nova Fase Polimórfica do Cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Síntese Hidrotérmica, Estrutura e Transição de Fase Induzida por Temperatura

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de mestre em Física.

Dissertação defendida e aprovada em: 30 / 08 / 2024.

Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura - UFMA
(Orientador)

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes – UFMA
(Coorientador)

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior – UFC
(Membro Externo)

SÃO LUÍS - MA

2024

Dedico essa dissertação aos meus avós, Sani e Santa (*in memorian*), que não puderam ver meus passos até aqui. Vocês são os meus amores mais doloridos, eternamente presentes em cada sonho que eu ouse sonhar.

Agradecimentos

Às mulheres da minha vida, Angela e Carmen, por todo incentivo, cuidado, zelo e, pelo infinito amor. Se não fosse por vocês, eu não estaria aqui.

Ao Prof. Dr. Alan Silva de Menezes, expresso minha profunda gratidão, pelo apoio ilimitado durante toda a minha formação como pesquisadora desde à graduação. Nunca vou esquecer sua constante ajuda e paciência junto aos seus sábios conselhos. Você sempre será um referencial para mim.

Ao Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos, por todos os ensinamentos, colaboração e confiança desde à graduação, e mais ainda por despertar em mim o interesse pela espectroscopia Raman.

Aos amigos que a física me deu, Claudivon, Paulo, PF e Thiago, por todo incentivo, cuidado e assistência. Vocês são os irmãos que eu nunca tive.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura, por acreditar em mim e compartilhar sua sabedoria. Seu apoio constante foi fundamental em cada etapa deste trabalho.

Aos meus companheiros de Laboratório, Charles, Bia, Zeyna, Virna, Madson e Maria, por toda colaboração e pela intensa troca de ideias sobre resultados, em meio à um café e outro. Além disso, agradeço por terem me proporcionado ótimos momentos em meio ao turbilhão acadêmico.

Em memória de Dona Isabel, que além de professora, era, minha querida amiga. Sua lembrança viverá para sempre em meu coração. “*Si hortum in bibliotheca habes deerit nihil*”.

À FAPEMA, CNPq e CAPES (finance code 001), pelo auxílio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

“- As coisas mais reais só acontecem na imaginação, Óscar. Só nos lembramos do que nunca aconteceu.”

- Carlos Ruiz Zafón, Marina.

Lista de Figuras

- Figura 1** – Diferença entre as estruturas do diamante e do grafite. Nos diamantes, cada átomo de carbono está conectado a outros quatro átomos de carbono, dando-lhe uma estrutura muito forte e rígida em três dimensões. Na segunda os átomos de carbono formam anéis hexagonais contidos num mesmo espaço plano, formando lâminas que se mantêm juntas por forças de atração mútua 22
- Figura 2** – Diferença entre as estruturas cristalinas para os polimorfos de MnMoO_4 , nas estruturas (a) α (b) β e (c) ω 24
- Figura 3** – Representação esquemática do processo de síntese dos Microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 25
- Figura 4** – (a) Difratômetro D8 Discover; (b) câmara de temperatura HTK 1200 da Anton Paar; (c) câmara de baixas temperaturas Oxford Cryosystems PheniX 28
- Figura 5** – Espectrômetro Raman T64000 da Horiba com microscópio BX41M da Olympus acoplado..... 29
- Figura 6** – Estágios térmicos usados nas medidas de altas e baixas temperaturas. (a) THMS 1200 da Linkam e (b) CTI-Cryosystem modelo 22 30
- Figura 7** – Microscópio Eletrônico de Varredura da Zeiss modelo EVO HD15 usado para a caracterização da morfologia dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ com detector de elétrons secundários 31
- Figura 8** – Metalizadora utilizada no experimento de pulverização das amostras de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, da *Denton Vacuum Sputter Coater*..... 32
- Figura 9** - Padrões de difração de raios X observados e calculados pelo método de Rietveld para cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ a 300 K. As bolinhas pretas representam os dados observados, enquanto a linha vermelha sólida indica os padrões de difração calculados. A linha azul mostra a diferença entre os padrões observados e calculados. Linhas verticais verdes

destacam as reflexões de Bragg para $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na estrutura monoclinica. A indexação esquemática na figura ilustra a célula unitária do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na estrutura monoclinica, construída com o programa VESTA 34

Figura 10 – Análise de refinamento de Rietveld do $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente, comparando a qualidade do ajuste entre a fase tetragonal ($I4_1/a$) e a fase monoclinica ($I2/a$)..... 35

Figura 11 – (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ preparados pelo método hidrotérmico à temperatura ambiente (barras de escala: (a) 1 μm e (b) 200 nm, respectivamente). (c) Espectro de dispersão de energia de raios X (EDS) de um cristal individual de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 37

Figura 12 – Espectro Raman da amostra de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na faixa de 70-1000 cm^{-1} . Os círculos pretos abertos representam os dados observados. A linha vermelha sólida mostra o espectro ajustado, realizado utilizando a função Lorentziana + Gaussiana. As linhas pretas representam os 17 modos vibracionais calculados para esta estrutura 40

Figura 11 – (a) Padrões de difração obtidos para o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ em função da temperatura. Os painéis (b) e (c) mostram a difração de raios X ampliada dos picos ao redor de 2θ em diferentes faixas de temperatura selecionadas, ilustrando o desaparecimento das reflexões características da fase monoclinica. No painel (a), a emergência do pico (220) é evidente. As reflexões (312) e (033) tornam-se simultaneamente aparentes a partir de 813 K, conforme mostrado no painel (b) 42

Figura 14 – A evolução da temperatura dos parâmetros da célula unitária a , b , c , volume V e do ângulo β 43

Figura 15 – Células unitárias dos diferentes polimorfos de alta temperatura de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. As esferas pretas e brancas representam a ocupação dos átomos de Na e Gd no mesmo sítio, enquanto as esferas azuis e vermelhas representam os átomos de Mo e O, respectivamente 45

Figura 16 – Coeficientes de expansão térmica dos parâmetros a , b , c , e volume (V) no intervalo de 303 a 600 K da fase de altas temperaturas 46

Figura 17 – (a) Refinamento de Rietveld com uma e duas estruturas tetragonais idênticas de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ a 873 K. (b) Vista ampliada da faixa selecionada de aproximadamente 28° - 30° , ilustrando a melhoria no refinamento	48
Figura 18 - Refinamento Rietveld dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ para um regime de baixas temperaturas (300-12K)	50
Figura 19 – Parâmetros de rede a, b, c, β , e volume (V) respectivamente obtidos do refinamento Rietveld em função da temperatura, no intervalo de 303 a 12 K da fase de baixas temperaturas	51
Figura 20 - Espectros Raman dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ submedidos a diferentes temperaturas, de 303 K a 963 K, com a faixa espectral de (a) $1100\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ e (b) $500\text{-}70\text{ cm}^{-1}$, mostrando a transição de fase a 873 K. (c) e (e) modos Raman associados à fase tetragonal-scheelita apresentados em azul, destacando as variações espectrais durante a transição da amostra para a fase $\text{I4}_1/\text{a}$. (d) e (f) espectros em preto correspondem à fase estrutural I2/a , antes da ocorrência da transição de segunda ordem. A alteração nos modos vibracionais para cada temperatura é indicada pelas linhas vermelhas	54
Figura 21 - Número de onda versus temperatura para os modos de estiramento, flexão e de rede dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na faixa de baixa temperatura (300-978 K). As linhas vermelhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais em alta temperatura utilizando um modelo linear, $\omega T = \omega_0 + \alpha T$	57
Figura 22 - Espectros Raman dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ medidos na faixa de baixa temperatura, de 300 K a 12 K, com a faixa espectral de (a) $1100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e (b) $550\text{-}70\text{ cm}^{-1}$	60
Figura 23 - Número de onda versus temperatura para os modos de estiramento, flexão e de rede dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na faixa de baixa temperatura (300-12 K). As linhas vermelhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais em alta temperatura utilizando um modelo linear, $\omega T = \omega_0 + \alpha T$	61
Figura 24 – Configuração de um detector pontual com geometria Bragg Brentano	66

Figura 25 - Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X	68
Figura 26 – Esquematização do Espalhamento Rayleigh, espalhamento Stokes Raman e anti-Stokes Raman	70

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resultados do refinamento de Rietveld, incluindo parâmetros de rede, indicadores de qualidade do refinamento estrutural (R valores), ocupação de sítios e coordenadas atômicas para cristais monoclinicos de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	36
Tabela 2 - Resultados do refinamento de Rietveld com frações de fase e indicadores de qualidade (valores R)	49
Tabela 3 – Número de onda experimental das bandas ω_{obs} (cm^{-1}) e suas atribuições, ω_0 (cm^{-1}), e coeficiente de temperatura α para as fases monoclinica ($I2/a$) e tetragonal em alta temperatura (I4 ₁ /a) do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	59
Tabela 4: Valores experimentais dos números de onda das bandas ω_{obs} (cm^{-1}) e suas atribuições, ω_0 (cm^{-1}) e coeficiente de temperatura α para a fase monoclinic ($I2/a$) no regime de baixas temperaturas (300-12 K) para o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	62

Resumo

O molibdato de sódio e gadolínio, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ é um material versátil com propriedades físicas interessantes e potenciais aplicações industriais. A literatura relata que esse material cristaliza-se apenas na estrutura tetragonal tipo scheelita (grupo espacial $I4_1/a$). Este estudo apresenta a síntese e caracterização de microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ que cristalizam-se em uma estrutura metastável do tipo fergusonita (grupo espacial $I2/a$), junto com a sua caracterização por técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman dependentes da temperatura, que confirmaram o alto grau de pureza e cristalinidade dos microcristais sintetizados. Estudos *in situ* de DRX e espectroscopia Raman dependentes da temperatura foram conduzidos a fim de elucidar possíveis novas propriedades estruturais, bem como entender a estabilidade dessa nova fase polimórfica do material. A caracterização completa e inédita das propriedades estruturais do material sob condições extremas de temperatura revelaram uma transição de fase irreversível induzida termicamente da fase monoclinica para uma fase tetragonal do tipo scheelita mais estável (gr. sp $I4_1/a$), ocorrendo em aproximadamente 813 K. Os espectros Raman do sistema monoclinico forneceram evidências adicionais para a ocorrência da transição estrutural do tipo fergusonita-scheelita. Este estudo amplia a compreensão das transições de fase em compostos de molibdato, e sugere o potencial desses materiais para aplicações em setores industriais sensíveis à temperatura, especialmente nas áreas de lasers, luminescência e cintilação.

Palavras-chave: Molibdato de Sódio Gadolínio; Síntese Hidrotermal; Transição de fase estrutural; Difração de Raios X; Espectroscopia Raman.

Abstract

Sodium gadolinium molybdate, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, is a versatile material with intriguing physical properties and potential industrial applications. Previous literature reports that this material crystallizes in the scheelite-type tetragonal structure (space group $I4_1/a$). This study presents the synthesis and characterization of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals, which crystallize in a metastable fergusonite-type structure (space group $I2/a$). Temperature-dependent X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy measurements confirmed the high purity and crystallinity of the synthesized microcrystals. *In situ* temperature-dependent XRD and Raman spectroscopy were conducted to elucidate the structural properties and stability of this novel phase. Comprehensive and unprecedented characterization of the material's structural properties under extreme temperature conditions revealed an irreversible thermally induced phase transition from the monoclinic to a more stable scheelite-type tetragonal phase (space group $I4_1/a$) at approximately 813 K. The Raman spectra of the monoclinic system provided additional evidence for the occurrence of the fergusonite-scheelite structural transition. This study deepens the understanding of phase transitions in molybdate compounds and suggests the potential application of these materials in various temperature-dependent industrial sectors, particularly in lasers, materials with high luminescence, and scintillation.

Keywords: Sodium-gadolinium molybdate; hydrothermal synthesis; structural phase transition; X-Ray Diffraction; Raman scattering.

Sumário

1. Introdução

1.1	Objetivos	19
1.1.1	Objetivo Geral.....	19
1.1.2	Objetivo Específico.....	19

2. Fundamentação Teórica

2.1	Polimorfismo em Estruturas Cristalinas	20
-----	--	----

3. Procedimentos Experimentais

3.1	Síntese dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	25
3.2	Caracterização dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	27
3.2.1	Difração de Raios X (DRX)	27
3.2.2	Espectroscopia Raman	29
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31

4. Resultados e Discussões

4.1	Propriedades Estruturais dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	33
4.2	Propriedades Morfológicas dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	36
4.3	Propriedades Vibracionais dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	38
4.4	Difração de Raios X em Função da Temperatura	41
4.4.1	Altas Temperaturas	41
4.4.2	Baixas Temperaturas	50
4.5	Espectroscopia Raman em Função da Temperatura	52
4.5.1	Altas Temperaturas	52
4.5.2	Baixas Temperaturas	60

5. Conclusões e Perspectivas

Apêndice A – Difração de Raios X	65
Apêndice B – Espectroscopia Raman	69
Apêndice C – Prêmios	72

6. Referências

1. Introdução

Desde a descoberta dos elementos de terras raras (ETR's), entre o final do século XIX e início do século XX, esses recursos foram investigados e exaustivamente explorados por suas mais diversas propriedades físicas e químicas [1]. Tal fascínio, contudo, vem acompanhado de um pressentimento inquietante: a ameaça de interrupção no fornecimento e a iminente escassez desses elementos “raros”¹. Frente a essa realidade, laboratórios ao redor do mundo se veem impelidos a buscar novas e inovadoras formas de sintetizar e combinar esses elementos, na tentativa de satisfazer a crescente demanda comercial e assegurar o avanço das tecnologias que deles dependem, atendendo à crescente demanda comercial [2].

Uma solução promissora alternativa se baseia no uso de molibdatos duplos à base de TR, que podem impactar significativamente diversos campos científicos para enfrentar a demanda voraz por suas aplicações [3,4]. Esses materiais têm atraído ampla atenção nos campos da eletrônica quântica [3], aplicações fotovoltaicas [5], quimioterapia [6] e fotocatalise [5] devido à sua capacidade de exibir sensoriamento óptico de temperatura. Além disso, quando submetidos a condições termodinâmicas extremas, os molibdatos duplos podem apresentar diversas propriedades físicas, como polimorfismo [7,8] e transições de fase [7,9–11], tornando essa classe de materiais muito interessante do ponto de vista científico. Sendo assim, pensando na busca incessante por materiais inovadores protagonistas que possam possibilitar a redefinição das aplicações tecnológicas futuras, os molibdatos duplos à base de TR podem ser a chave para transformar esse cenário.

Em particular, o molibdato de sódio-gadolínio $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ tornou-se um foco de pesquisa devido às suas atraentes características promissoras em diversos segmentos industriais. Primeiramente, as propriedades de fotoluminescentes dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ são notáveis, possibilitando uma gama de aplicações interessantes. Essas incluem optoeletrônica [12], fósforos para iluminação [13], displays ópticos [14] e em agentes biológicos [15,16], sendo usado, nesse caso, como *drug-delivery*.

¹ A nomenclatura “terras raras” deriva da descoberta tardia desses elementos e das dificuldades encontradas em sua separação e purificação, uma designação que persiste por conveniência histórica.

A grande maioria das publicações científicas utiliza o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ dopado com íons de lantânídeos, especialmente considerando a melhoria e eficiência de dispositivos eletrônicos que esses íons podem oferecer [13,16–18]. O foco central dos estudos recentes tem se concentrado na síntese do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, principalmente empregando a síntese hidrotermal [19–21] e o método de reação em estado sólido [18,22], visando modificar o tamanho das partículas dos cristais com possíveis novas morfologias, a fim de introduzir novas aplicabilidades à medida que o tamanho dos cristais é alterado [22,23]. Isso pode ser atribuído ao fato de que a capacidade de modelar e construir estruturas cristalinas com propriedades físicas estáveis e promissoras tem o potencial de redefinir aplicações tecnológicas. Alterar a morfologia dos (nano)cristais sintetizados com diferentes rotas de síntese pode levar a uma emissão fotoluminescente máxima substancial, relacionada a defeitos intrínsecos na superfície e na distribuição de tamanho do cristal [21], além de novas aplicações em nanotecnologia.

A literatura apresenta estudos com cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ cristalizando apenas em uma estrutura pura do tipo scheelita tetragonal (grupo espacial $I4_1/a$) [19,21,23,24], os quais foram caracterizados por técnicas de difração de raios X. Notavelmente, dependendo do método de síntese escolhido e dos parâmetros termodinâmicos alterados, como condições de alta temperatura e alta pressão, a descoberta e acesso a novas fases e propriedades de materiais inovadoras tornam-se viáveis. Em estruturas similares aos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, como o molibdato de cálcio CaMoO_4 , com uma estrutura do tipo scheelita (grupo espacial $I4_1/a$), transições de fase estrutural podem ocorrer, conforme relatado por Palchal *et al.* [11]. Seus resultados confirmaram que o cristal de CaMoO_4 , quando submetido a altas pressões (na ordem de 15 GPa), sofre uma transição de fase estrutural de uma scheelita para uma estrutura monoclinica-fergusonita (grupo espacial $I2/a$) [11,25].

De forma similar, estudos usando difração de nêutrons em cristais de $\text{LiDy}(\text{WO}_4)_2$ [8] reportaram que, ao estabelecer condições de síntese distintas, se faz possível induzir transições polimórficas nesses materiais. No caso, o composto se cristalizou em duas estruturas distintas, do tipo wolframita e scheelita, apenas ajustando parâmetros como temperatura e concentração durante o processo de síntese empregado [8]. Em contrapartida, atualmente, não existem informações na literatura sobre os microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

em novas fases polimórficas, em especial a fase monoclinica, e, nada se conhece sobre sua resposta às condições extremas de temperatura, até agora.

Neste estudo, relatamos a síntese e caracterização de microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ seguindo uma rota de síntese hidrotermal simples, sem o uso de surfactantes. O controle polimórfico do material foi obtido criando condições em que a concentração de soluto excedeu seu limite de solubilidade, permitindo assim a formação da fase desejada. Os microcristais foram caracterizados experimentalmente utilizando técnicas de difração de raios X em pó (DRX) e espectroscopia Raman. Análises *in-situ* de DRX e espectroscopia Raman dependentes da temperatura foram conduzidos na faixa de temperatura de 12–973K. A análise de Rietveld dos padrões de difração revelou uma fase metaestável à temperatura ambiente, conhecida como fergusonita-monoclinica (grupo espacial $I2/a$), e indicou uma transição de fase irreversível em regime de alta temperatura para a fase scheelita-tetragonal (grupo espacial $I4_1/a$), ocorrendo em aproximadamente 813K. Nossos achados aprofundam a compreensão das propriedades físicas da transição de fase fergusonita–scheelita, possuindo potencial para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações na ciência dos materiais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

Este estudo teve como principal objetivo sintetizar microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ por meio de uma rota de síntese hidrotermal simples, com o intuito de obter uma nova estrutura polimórfica do tipo fergusonita-monoclínica. Além disso, almeja-se explorar de forma aprofundada as propriedades estruturais e térmicas desses microcristais, revelando e caracterizando possíveis nuances dessa nova configuração cristalina.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ empregando uma rota hidrotermal simplificada, visando a obtenção de um material com alta pureza e controle estrutural preciso.
- II. Empregar técnicas avançadas de caracterização, incluindo Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman, para caracterizar detalhadamente as propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais dos materiais sintetizados.
- III. Submeter os cristais sintetizados à condições de temperatura extremas, utilizando DRX e Raman para investigar possíveis transições de fase estruturais, avaliando a estabilidade térmica do material em diferentes regimes térmicos.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Polimorfismo em Estruturas Cristalinas

Os compostos sólidos, sejam orgânicos ou inorgânicos, possuem a notável capacidade de manifestar-se em múltiplas formas cristalinas, um fenômeno elegantemente designado como polimorfismo [26]. Esta propriedade, cujo nome se origina do grego "*polus*" (muitas) e "*morphe*" (formas), revela a fascinante diversidade estrutural que um único composto pode assumir, refletindo um rico mosaico heterogêneo de arranjos atômicos e estruturais [27]. A expressão "muitas formas" encapsula a complexidade intrínseca dos materiais sólidos, que, sob diferentes condições, podem se desdobrar em variações cristalinas distintas, cada uma conferindo ao material propriedades únicas e adaptáveis.

Fazendo uma breve descrição, sólidos amorfos e estruturas cristalinas diferenciam-se profundamente em sua organização interna e nas propriedades resultantes dessa organização [28]. Nos sólidos amorfos, os átomos ou moléculas estão dispostos de maneira aleatória, resultando em um alto grau de desordem molecular que impede a formação de uma rede cristalina organizada [29]. Essa falta de ordem interna significa que os sólidos amorfos não obedecem padrões geométricos definidos, possuindo uma estrutura internamente heterogênea e, conseqüentemente, propriedades físicas mais difusas e menos previsíveis [28].

Por outro lado, os sólidos cristalinos destacam-se por sua meticulosa organização tridimensional, na qual as unidades estruturais repetem-se de maneira regular e simétrica [28]. Essa repetição gera redes cristalinas bem definidas, onde moléculas ou átomos se arranjam em padrões geométricos fixos. Essa estrutura ordenada confere aos sólidos cristalinos estabilidade e propriedades físicas distintas, como pontos de fusão bem definidos [27] e comportamentos óticos e elétricos específicos [29], que se manifestam em função da simetria e da periodicidade da rede cristalina.

A capacidade de um composto químico cristalizar-se em múltiplas formas cristalinas é o cerne do conceito de polimorfismo. Este fenômeno refere-se à existência de diferentes arranjos ou conformações dos átomos ou moléculas dentro da rede cristalina, resultando em cristais que, embora compartilhem a mesma composição química, apresentam estruturas

diferentes [27]. Cada polimorfo é caracterizado por uma orientação espacial específica das unidades estruturais, que se organizam tridimensionalmente no espaço, definindo a forma e o volume do cristal de maneira única. Sendo assim, a cristalização representa um papel importante no controle da forma cristalina e distribuição de tamanho destes cristais [26].

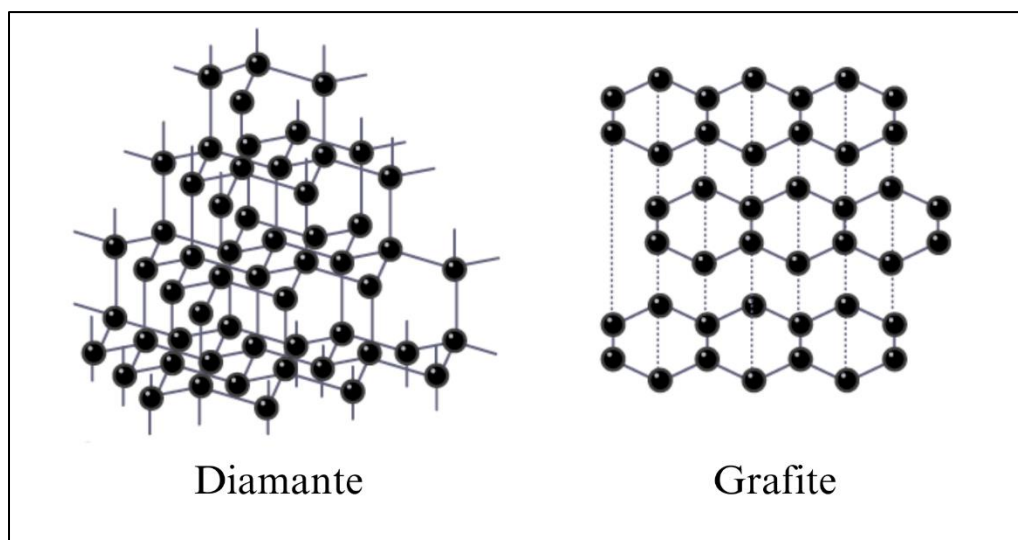
Diferentes polimorfos de uma mesma substância frequentemente exibem uma ampla gama de propriedades físicas e químicas próprias, refletindo as variações em suas estruturas cristalinas [7,26]. Essas diferenças podem incluir, mas não se limitam a propriedades como densidade, dureza, e compressibilidade [30], que são afetadas pela forma e disposição dos átomos na rede cristalina. A morfologia do cristal, que se refere à forma e ao arranjo externo do cristal, também pode variar significativamente entre os polimorfos [31]. Propriedades ópticas, como o índice de refração, e térmicas, como o ponto de fusão, são influenciadas pela estrutura interna dos cristais [7,10,26].

A determinação da estrutura cristalina do primeiro polimorfo metaestável é datada em 1832 [32], onde os químicos pioneiros, Wöhler e Liebig, em um de suas investigações, buscaram resolver um problema científico de longa data. Evidentemente, naquela época, nem Wöhler, nem Liebig tinham a intenção de determinar uma estrutura cristalina com propriedades polimórficas, até porque a própria concepção dessa possibilidade estava além dos horizontes da ciência vigente. Contudo, em seu estudo, documentaram a existência de dois polimorfos cristalinos distintos para a benzamida, com fórmula química $C_6H_5CONH_2$ [33]. Ao empregar o método de cristalização lenta de soluções aquosas quentes de benzamida, observaram a formação de cristais em blocos, correspondentes ao que hoje identificamos como sendo o polimorfo estável [33].

Um exemplo ainda mais clássico de material que apresenta um comportamento polimórfico é o carbono [34], que manifesta duas estruturas cristalinas distintas: o grafite e o diamante, como podemos observar na Figura 1. No grafite, os átomos de carbono são organizados em camadas de arranjos hexagonais, onde cada átomo está hibridizado em sp^2 [30,34]. Esta configuração permite a formação de ligações π conjugadas que conferem ao grafite suas propriedades de condutividade elétrica e sua estrutura lamelar. Em contraste, no diamante, os átomos de carbono estão hibridizados em sp^3 e organizados em uma rede

tridimensional tetraédrica, resultando em uma estrutura extremamente rígida e altamente transparente [27,34]. Esta diferença na hibridização e na disposição espacial dos átomos confere ao diamante suas notáveis propriedades de dureza e brilho. Ambos os polimorfos exemplificam como variações na estrutura cristalina podem levar a diferenças significativas nas propriedades físicas e químicas de um material [28].

Figura 1 – Diferença entre as estruturas do diamante e do grafite. Nos diamantes, cada átomo de carbono está conectado a outros quatro átomos de carbono, dando-lhe uma estrutura muito forte e rígida em três dimensões. Na segunda os átomos de carbono formam anéis hexagonais contidos num mesmo espaço plano, formando lâminas que se mantêm juntas por forças de atração mútua.



Fonte: Adaptado do livro *Callister & Rethwisch* [28].

É importante salientar que sob condições extremas de temperatura e pressão (da ordem de 5GPa), o grafite transforma-se em diamante [35]. Nesses regimes extremos, as camadas de grafite são forçadas a reorganizar-se em uma rede cristalina tetraédrica, formando a estrutura conhecida do diamante. O estudo desses processos transgride as condições naturais que favorecem a formação de diamantes na Terra, mas também influencia em implicações práticas para a síntese de diamantes artificiais feitos em laboratório, por exemplo, com aplicações diversas, em especial visando um maior avanço em tecnologias eletrônicas e

ópticas [34,35]. Além disso, características relacionadas à interação com líquidos, como pressão de vapor, solubilidade e velocidade de dissolução, também podem apresentar diferenças notáveis [30]. Essas variações em propriedades podem ter implicações substanciais para a aplicação e o desempenho de materiais em diversas áreas, desde a indústria farmacêutica [33] até em escala industrial [31], sublinhando a importância do estudo e controle do polimorfismo em ciência dos materiais.

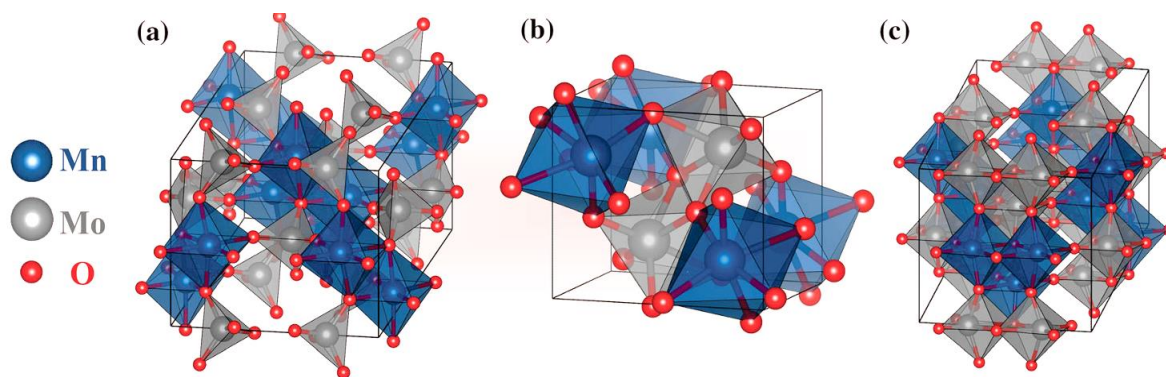
O polimorfismo em molibdatos [31,36,37] e tungstatos [36,38] é particularmente notável devido à ampla variedade de modificações cristalinas que muitos desses materiais apresentam. Esses compostos, conhecidos por suas complexas estruturas e diversidades de valências metálicas, são exaustivamente estudados com o intuito de ampliar suas clássicas aplicações, principalmente voltadas para luminescência [5]. Sendo assim, muitos fatores contribuem para que métodos de síntese convencionais sejam aprimorados [8,39], a fim de obter as múltiplas formas cristalinas que estes materiais podem exibir, cada uma pensando em almejar características estruturais próprias, cada vez mais relevantes.

Um exemplo elucidativo pode ser encontrado em compostos que apresentam um ânio de metal de transição, tal como molibdatos, vanadatos, tungstados e niobatos. O tungstato de rubídio-lantânio, com fórmula química $\text{RbLa}(\text{WO}_4)_2$ [38], fora exaustivamente estudado, e particularmente, pode ser identificado em cinco diferentes modificações cristalinas [40], três das quais foram obtidas na forma de monocristais. Essa diversidade estrutural é indicativa da ampla gama de possíveis arranjos cristalinos que podem ser formados essa classe de materiais, novamente ressaltando a importância de compreender as características cristalino-químicas desses materiais. O estudo detalhado dessas modificações oferece insights sobre as propriedades estruturais e funcionais, ajudando a justificar como diferentes arranjos atômicos podem influenciar as propriedades físicas e químicas desses materiais [40,41].

Outro material muito interessante, é o molibdato de manganês (MnMoO_4) que é um semiconductor amplamente empregado no desenvolvimento de diversos dispositivos de alta eficiência[6,31]. O MnMoO_4 pode ser encontrado em polimorfos α , β , e ω na forma pura, como exemplificado pela Figura 2, respectivamente. Os resultados das evidências experimentais relatadas, indicam que as três fases do MnMoO_4 são conectadas por aplicação

de pressão ou tratamento de alta temperatura de longa duração. Além disso, o mecanismo de transição de fase é impulsionado por modificações nos clusters $[\text{MnO}_x]$ e $[\text{MoO}_x]$ [31].

Figura 2 – Diferença entre as estruturas cristalinas para os polimorfos de MnMoO_4 , nas estruturas (a) α (b) β e (c) ω .



Fonte: Adaptado de Lacerda *et al.* [31].

Em conclusão, o estudo do polimorfismo e da estabilidade térmica desses materiais é importante para o desenvolvimento e a otimização de métodos de crescimento de mono e policristais de alta qualidade. A capacidade de um composto cristalino exibir diferentes formas polimórficas, como observado em molibdatos, tungstatos, reflete a complexidade das interações atômicas e moleculares dentro da rede cristalina [28]. Cada polimorfo possui uma estrutura única que confere a ele características distintas, desde propriedades físicas como dureza e densidade, até aspectos químicos, como solubilidade e reatividade [7,8,31].

A análise detalhada dessas variações estruturais não apenas amplia o conhecimento sobre os materiais em questão, mas também é vista com extrema importância para a engenharia de novos materiais com propriedades adaptadas. A habilidade de manipular e controlar o polimorfismo pode levar a avanços significativos em áreas como a farmacologia, por exemplo, onde diferentes formas cristalinas de um fármaco podem influenciar sua eficácia terapêutica e biodisponibilidade. Assim, a investigação do polimorfismo oferece uma perspectiva abrangente sobre o comportamento dos materiais e é essencial para a inovação e

desenvolvimento tecnológico em diversas disciplinas científicas, especialmente em ambientes que exigem estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas.

3. Procedimentos Experimentais

Nesta seção, são delineados os métodos experimentais utilizados para a síntese e caracterização dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. A seção começa com a descrição da síntese usando a rota hidrotérmica e prossegue com a apresentação dos equipamentos e técnicas de caracterização aplicadas, abrangendo análises realizadas em condições de temperatura ambiente e em regimes térmicos extremos.

3.1 Síntese dos Microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

Figura 3 – Representação esquemática do processo de síntese dos Microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.



Fonte: Imagem autoral.

Os microcristais de molibdato de sódio-gadolínio ($\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$) foram sintetizados no Laboratório de Cerâmicas Avançadas do Departamento de Física da Universidade Federal

do Maranhão (UFMA). Neste estudo, empregamos uma rota de síntese baseada em uma supersaturação dos solutos para induzir a formação de uma nova fase polimórfica do molibdato de sódio-gadolínio – $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ - por um método hidrotérmico simples sem qualquer agente surfactante ou dopante.

Como ilustrado na Figura 3, dois béqueres foram empregados neste experimento, e a concentração da solução foi cuidadosamente ajustada até atingir um estado supersaturado, que é crucial para promover a nucleação e o crescimento da fase polimórfica desejada. Uma mistura designada como solução A foi criada pela dissolução de 0,5 mmol de nitrato de gadolínio hexahidratado (III) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza de 99%, Sigma-Aldrich) em 10 mL de água deionizada. No segundo béquer, a solução B foi formada misturando 20 mL de água deionizada com 10 mmol de molibdato de sódio di-hidratado $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureza de 99%, Sigma-Aldrich). Ambas as misturas foram agitadas por 30 minutos até se tornarem translúcidas. Finalmente, a solução A foi adicionada lentamente à solução B e deixada em agitação por 1 hora.

Posteriormente, a solução precursora foi obtida e transferida para um reator autoclave de aço inoxidável revestido de Teflon com capacidade de 70 mL, que foi então selado e mantido à 453 K por um período de hidrotermalização de 12 horas. Os produtos precipitados resultantes foram lavados inúmeras vezes, primeiro com água deionizada e depois com etanol, utilizando uma centrífuga de 3600 rpm. Após as etapas de lavagem, o processo de secagem do material se deu em uma mufla com temperatura setada em 323 K por um período que variou de 5 a 8 horas.

Durante a síntese hidrotérmica utilizamos uma autoclave², onde ocorre um processo que envolve a interação de alta pressão e temperatura para induzir reações químicas. De forma simples, a medida que a água é aquecida a temperaturas superiores a 100°C, sua pressão de vapor aumenta, mas a alta pressão interna da autoclave impede a ebulição. Isso resulta em um ambiente de alta temperatura e alta pressão que mantém a água em estado líquido, mesmo em temperaturas superiores ao seu ponto de ebulição normal. A combinação de alta

² Recipiente fechado que suporta elevadas pressões e temperaturas acima do ponto de ebulição da água, permitindo com que reações em um ambiente aquoso aconteçam.

temperatura e pressão acelera a cinética das reações químicas, permitindo a formação de estruturas bem cristalizadas, por esse motivo é frequentemente usada para a síntese de materiais porosos, catalisadores e nanopartículas com estruturas bem definidas [19,21,42].

Em resumo, a síntese hidrotérmica se destaca pela capacidade de manipular e controlar condições extremas para obter materiais com propriedades mais estáveis, o que pode não ser possível ou ser muito mais difícil de alcançar com outros métodos de síntese [42,43]. Rotas de síntese por estado sólido e métodos ou por métodos de deposição podem não permitir o controle tão preciso sobre a estrutura cristalina ou a uniformidade dos tamanhos dos grãos cristalizados [43]. Por exemplo, a deposição química de vapor geralmente forma filmes finos ou camadas [44], e a síntese sol-gel [45] pode resultar em materiais amorfos ou menos bem ordenados. Já no método hidrotermal, a energia fornecida pelo aumento da temperatura contribui para a superação das barreiras energéticas dos processos de nucleação e crescimento de cristais, enquanto a pressão elevada ajuda a estabilizar fases intermediárias e produtos finais [23].

3.2 Caracterização dos Microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

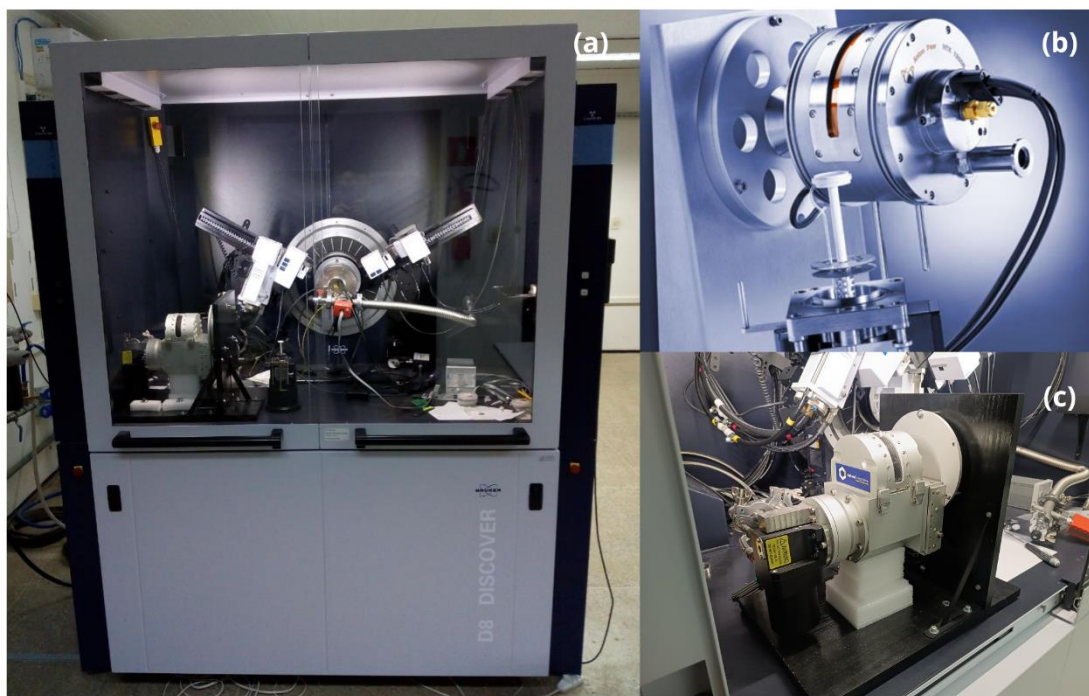
A confirmação da fase obtida dos microcristais sintetizados fora feita através da técnica de Difração de Raios X (DRX) em pó. Toda a caracterização estrutural da amostra foi realizada em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Discover na Central de Multiusuários de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CEMAT-Bio) da UFMA. Utilizando uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com intervalo angular de 2θ variando de 10° a 100° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2s/passos a uma temperatura de 298 K.

As medições de difração de raios X em função da temperatura foram realizadas no mesmo difratômetro, equipado com o detector linear *LynxEye*, operando à 40 kV/40 mA e usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram adquiridos utilizando a geometria Bragg-Brentano, abrangendo ângulos de dispersão na faixa de 2θ de 10° a 90° , com tamanho de passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s/passos. Os experimentos foram conduzidos na faixa de temperatura de 300 K a 873 K sob condições atmosféricas, utilizando

a câmara de temperatura da Anton Paar modelo HTK 1200 (Figura 4(b)), que foi integrada ao goniômetro do difratômetro. Para realização do experimento em uma faixa de temperatura que variou de 300 K até 12 K, utilizou-se uma câmara de baixa temperatura de ciclo fechado, da *Oxford Cryosystems PheniX* (Figura 4(c)).

O refinamento dos padrões de difração obtidos foi realizado por meio do método de refinamento Rietveld, uma técnica que ajusta o modelo estrutural da amostra a fim de minimizar as diferenças entre os padrões obtidos experimentalmente e os calculados, permitindo a determinação precisa de parâmetros matemáticos e estatísticos importantes, além das posições atômicas, tamanho dos cristalitos e condições de simetria. Este processo foi feito empregando o *software TOPAS*, desenvolvido pela Bruker [46]

Figura 4 – (a) Difratômetro D8 Discover; (b) câmara de temperatura HTK 1200 da Anton Paar; (c) câmara de baixas temperaturas Oxford Cryosystems PheniX.



Fonte: (a) imagem autoral; (b) *site* do fabricante; (c) imagem autoral.

3.2.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o espectrômetro da Horiba, modelo T64000 (Jobin Yvon/Horiba, França), que pode ser na Figura 5, equipado com um detector CCD resfriado por nitrogênio líquido. O sinal Raman foi gerado usando uma linha de laser de $\lambda = 532$ nm (verde). A focalização da superfície foi alcançada utilizando o microscópio Olympus, modelo BX41M, com uma lente objetiva com ampliação de 20x e distância focal de 20,5 mm, com abertura numérica de 0,35. O espectrômetro fora configurado para prover uma resolução de 2 cm^{-1} .

Figura 5 – Espectrômetro Raman T64000 da Horiba com microscópio BX41M da Olympus acoplado.

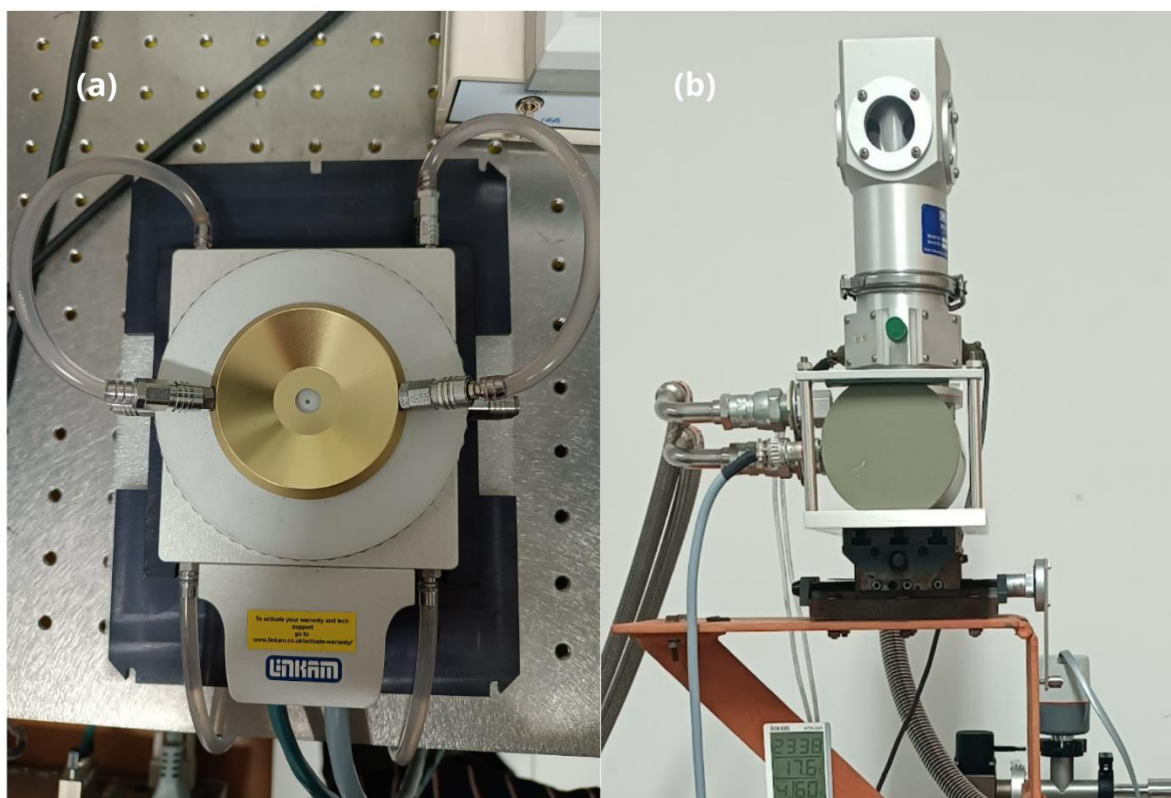


Fonte: Imagem autoral.

As medições de espectroscopia Raman em função da temperatura foram realizadas utilizando duas etapas térmicas. Para altas temperaturas fora usado o estágio térmico THMS

1200 da Linkam (Figura 6(a)), em um regime que variou de 300 K até 963 K. A amostra foi aquecida em um ambiente de ar estático a uma taxa de 10 K/min, seguida de um período de estabilização de 5 minutos. Para análises em baixas temperaturas, foi empregado o sistema de crio-resfriamento *CTI-Cryosystem* modelo 22 (Figura 6(b)), que resfriou a amostra de 300 K a 12 K. Os espectros foram coletados em 3 acumulações com um tempo de contagem de 60s, abrangendo a faixa de 1100-70 cm^{-1} . Todos os espectros foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância na UFMA, e ajustados usando a função Lorentziana + Gaussiana com o *software Fityk* [47].

Figura 6 – Estágios térmicos usados nas medidas de altas e baixas temperaturas; (a) THMS 1200 da Linkam e (b) CTI-Cryosystem modelo 22.



Fonte: Imagem autoral.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Elétrons (EDS)

A caracterização morfológica das superfícies das amostras foi realizada na Central de Multiusuários de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CEMAT-Bio) da UFMA, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Zeiss Evo HD15, equipado com um detector de elétrons secundários (SE), como exemplificado na Figura 7. Todo o processo de montagem da amostra se deu depositando uma pequena quantidade de amostra em pó sobre um suporte metálico, fixado com fita condutora de carbono. Para obter uma maior resolução das imagens, a amostra foi metalizada com um revestimento por pulverização (*sputtering*) de ouro (Au), usando uma metalizadora da Denton Vacuum, mostrada na figura 8. Além disso, a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada com o detector Bruker XFlash 410 M para identificar os elementos químicos presentes na amostra.

Figura 7 – Microscópio Eletrônico de Varredura da Zeiss modelo EVO HD15 usado para a caracterização da morfologia dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ com detector de elétrons secundários.



Fonte: Imagem autoral.

Figura 8 – Metalizadora (*Denton Vacuum Sputter Coater*) utilizada no experimento de pulverização das amostras de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.



Fonte: Imagem autoral.

4. Resultados e Discussões

A seção a seguir detalha os resultados obtidos e suas respectivas discussões. Começaremos com a caracterização estrutural, morfológica e vibracional das amostras de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na nova fase polimórfica em condições de temperatura ambiente. Em seguida, abordaremos a análise dos resultados obtidos em condições de alta temperatura, destacando a observação de uma transição de fase estrutural. Por fim, abordaremos a estabilidade do material no regime de baixas temperaturas.

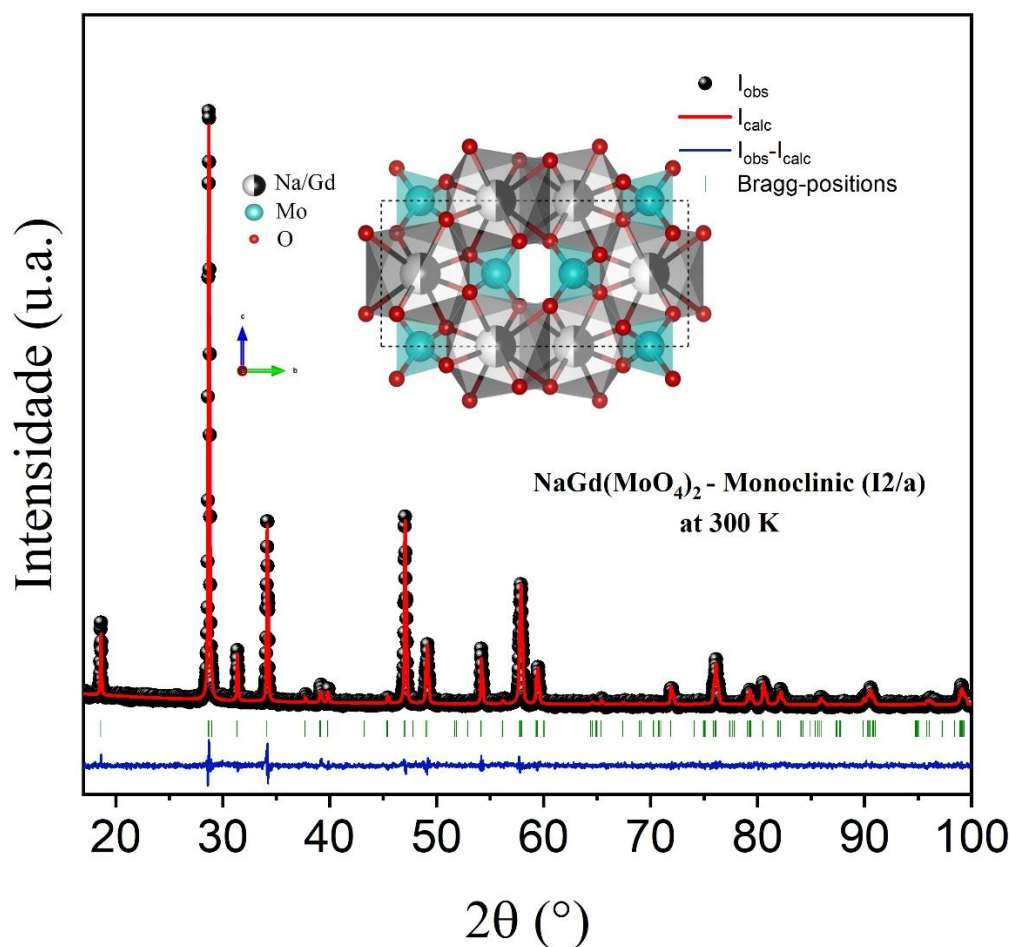
4.1 Propriedades Estruturais dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

Como discutido anteriormente, investigações anteriores estabeleceram que o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ adota uma fase tetragonal do tipo scheelita em temperatura ambiente, correspondente ao grupo espacial $I4_1/a$ [19,23,24]. Neste estudo, os padrões de difração de Raios-X (DRX) dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ investigados revelam, pela primeira vez, que a estrutura fora sintetizada com uma nova fase polimórfica, conforme ilustrado na Figura 9.

Com base nos padrões de difração de raios X observados e experimentais utilizados para o refinamento de Rietveld [46], foi confirmado que a amostra cristalizou-se em uma estrutura monoclinica do tipo fergusonita, indexada ao grupo espacial $I2/a$. No entanto, a revelação desta fase monoclinica só se tornou evidente após uma análise detalhada e minuciosa dos difratogramas. Inicialmente, esperávamos encontrar uma estrutura previamente já reportada na literatura, corresponde à uma estrutura do tipo scheelita-tetragonal, de grupo espacial $I4_1/a$. No entanto, ao iniciarmos as tentativas de refinamento com a fase tetragonal (JCPDS No. 25-0828) [24] observamos reflexões adicionais, que levaram à consideração de um modelo alternativo no refinamento Rietveld, baseado, dessa vez, em uma estrutura do tipo monoclinica. A fase monoclinica ($I2/a$) foi aplicada para resolver as discrepâncias observadas no modelo tetragonal, e o processo de refinamento revisado alcançou um ajuste altamente satisfatório com o difratograma experimental, o que pode ser claramente observado na Figura 10, que demonstra o refinamento Rietveld executado para ambas as fases, $I4_1/a$ e $I2/a$. Isso

demonstra claramente que a estrutura monoclinica fornece uma representação mais precisa do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente.

Figura 9 – Padrões de difração de raios X observados e calculados pelo método de Rietveld para cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ a 300 K. As bolinhas pretas representam os dados observados, enquanto a linha vermelha sólida indica os padrões de difração calculados. A linha azul mostra a diferença entre os padrões observados e calculados. Linhas verticais verdes destacam as reflexões de Bragg para $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na estrutura monoclinica. A indexação esquemática na figura ilustra a célula unitária do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na estrutura monoclinica, construída com o programa VESTA.

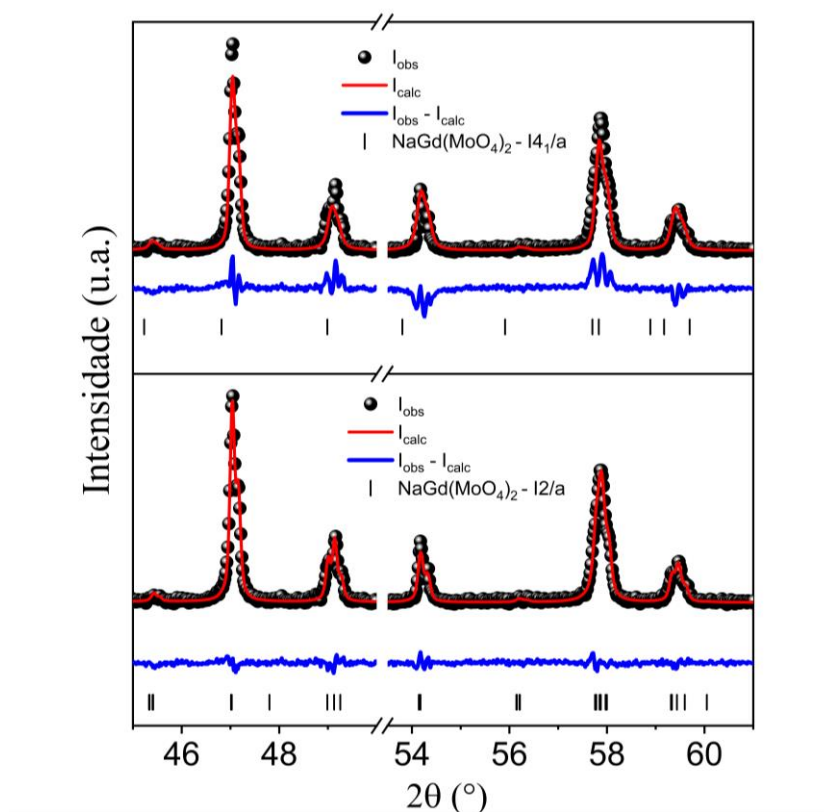


Fonte: Imagem autoral.

Nenhuma reflexão adicional correspondente a impurezas ou fases secundárias foi detectada, e os picos de difração são estreitos e bem definidos, evidenciando a alta qualidade

cristalina das amostras preparadas. Os parâmetros estatísticos delineados na Tabela 1 destacam uma excelente concordância entre os padrões de DRX observados e calculados, confirmando a pureza da fase polimórfica nos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, sublinhando uma excelente concordância entre os padrões de DRX observados e os padrões calculados teóricos, reforçando a precisão dos dados e a pureza da fase polimórfica identificada nos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.

Figura 10 – Análise de refinamento de Rietveld do $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente, comparando a qualidade do ajuste entre a fase tetragonal ($I4_1/a$) e a fase monoclinica ($I2/a$).



Fonte: Imagem Autoral.

Essa excelente correspondência não apenas valida a precisão da técnica de caracterização, mas também confirma que a síntese foi realizada com sucesso para obtenção da fase polimórfica mostrada. Além disso, a partir dos parâmetros de rede refinados extraídos dos dados de DRX, foi possível construir um modelo esquemático detalhado da estrutura

cristalina utilizando o software VESTA [48]. O modelo representado está destacado no *inset* da Figura 9 e ilustra a configuração atômica e a disposição dos íons dentro da estrutura monoclinica, identificada como pertencente agora ao grupo espacial $I2/a$. Essa representação gráfica não apenas fornece uma visão clara da estrutura cristalina refinada, mas também facilita a compreensão dos arranjos atômicos e das interações dentro do material. Esse nível de detalhe é crucial para futuras investigações e aplicações, uma vez que a compreensão aprofundada da estrutura cristalina pode orientar o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas desejadas.

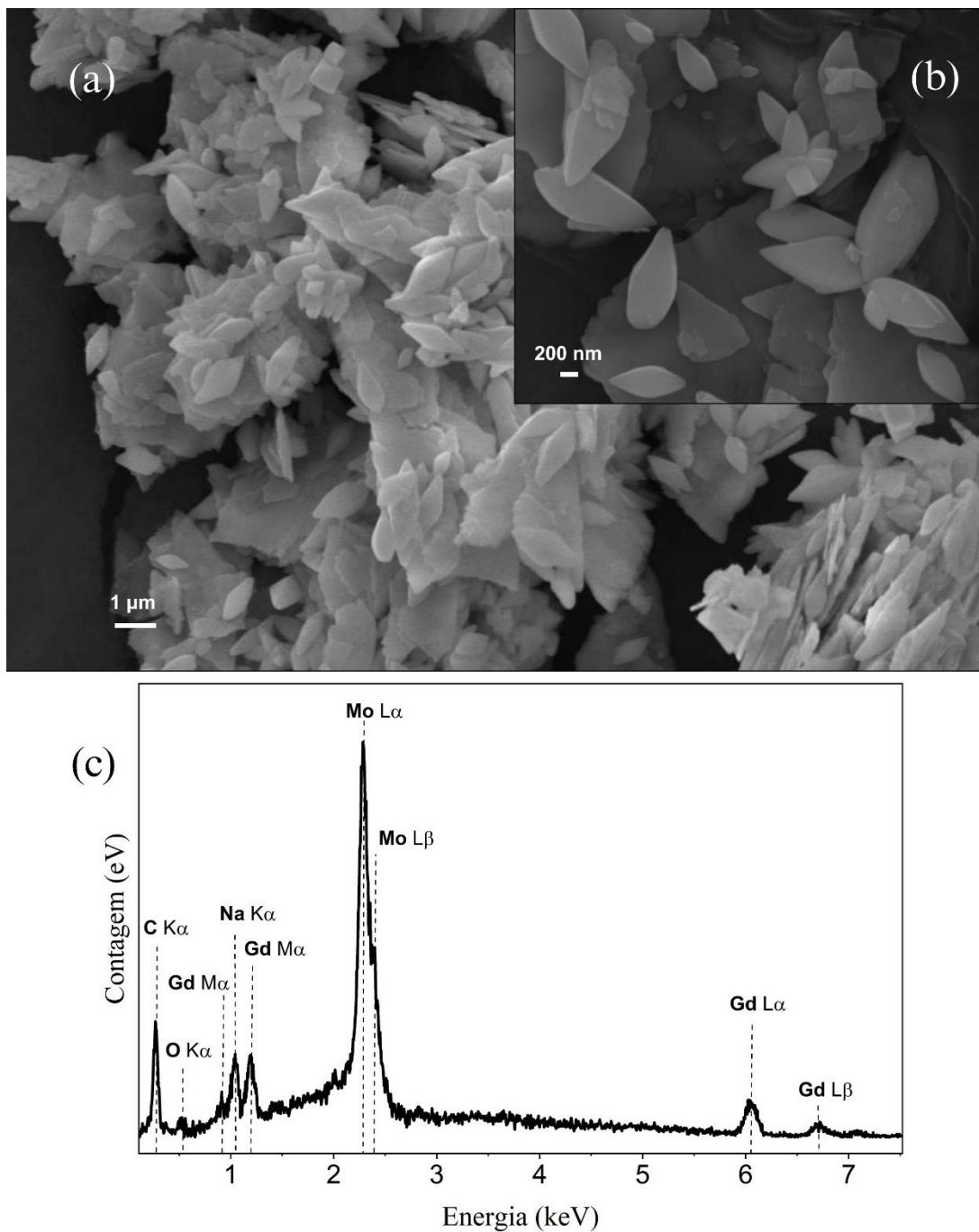
Tabela 1: Resultados do refinamento de Rietveld, incluindo parâmetros de rede, indicadores de qualidade do refinamento estrutural (R valores), ocupação dos sítios e coordenadas atômicas para os cristais monoclinicos de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.

Parâmetros de Rede	R-valores	Átomos	Wyckoff	x	y	z	Ocupação
a = 5.2496 (5) Å	GOF = 1.12 χ^2 = 1.648 R_{wp} = 4.60%	Na	4e	0.25	0.6271	0	0.5
b = 11.4076 (9) Å		Gd	4e	0.25	0.6271	0	0.5
c = 5.2469 (4) Å		Mo	4e	0.25	0.1257	0	1
V = 314.21 (4) Å ³		O ₁	8f	0.033	0.050	0.223	1
β = 90.152° (2)		O ₂	8f	0.004	0.212	-0.129	1

4.2 Propriedades Morfológicas dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

Na Figura 11(a-b), são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos microcristais individuais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ em sua, nunca antes reportada, estrutura monoclinica. As imagens mostram tanto ampliações baixas quanto altas dos microcristais, permitindo uma análise detalhada da morfologia desses cristais. Como já fora comentado na metodologia, a síntese hidrotérmica envolve a geração de calor dentro da autoclave, o que acelera as partículas a altas velocidades. Essas partículas acabam colidindo entre si, resultando na formação de uma agregação de partículas sólidas. A Fig. 11(a) mostra uma visão geral dessa agregação, enquanto a figura indexada em (b) fornece uma ampliação mais detalhada.

Figura 11 – (a)-(b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ preparados pelo método hidrotérmico à temperatura ambiente (barras de escala: (a) 1 μm e (b) 200 nm, respectivamente). (c) Espectro de dispersão de energia de raios X (EDS) de um cristal individual de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.



Fonte: Imagem autoral.

Os cristais resultantes exibem estruturas irregulares em forma de losango, com uma morfologia bem cristalizada. Essa morfologia é indicativa de um crescimento cristalino

controlado e bem-sucedido, evidenciando novamente a eficácia da metodologia de síntese empregada. A nitidez e a definição dos cristais sugerem uma alta qualidade do processo de síntese, com mínimas imperfeições estruturais.

Para complementar a análise morfológica, foi realizada uma análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), como mostrado na Fig. 11(c). Essa análise permitiu a determinação da composição química dos elementos presentes nos microcristais. Os resultados da EDS confirmaram a presença de sódio (Na), gadolínio (Gd), molibdênio (Mo) e oxigênio (O) nos cristais, conforme esperado para a fórmula química $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Um sinal fraco de carbono (C) também foi detectado ($\sim 0,28$ keV), o que é atribuído à fita condutora de carbono usada para fixar a amostra no suporte durante as medições. Este sinal não interfere significativamente na análise dos elementos principais, mas é importante mencioná-lo para esclarecer a origem de todos os picos observados no espectro de EDS. Os resultados gerais obtidos por MEV e EDS fornecem uma confirmação abrangente da qualidade e da composição dos microcristais sintetizados. A estrutura bem cristalizada, combinada com a composição química precisa, destaca que a rota de síntese escolhida na preparação dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ fora eficiente.

4.3 Propriedades Vibracionais dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

Uma análise detalhada das vibrações moleculares e das interações no cristal fora estudada utilizando a Espectroscopia Raman. Através da teoria de grupos, conforme a metodologia estabelecida por Rousseau et al. [49], foi possível identificar a natureza das vibrações moleculares para o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ do tipo fergusonita. Em condições ambientes, o cristal de molibdato de sódio e gadolínio pertence ao grupo espacial monoclinico $I2/a$. A célula unitária é composta por duas moléculas ($Z=2$), contendo um total de 12 átomos na célula primitiva. Especificamente, os íons de Na, Gd e Mo estão nos sítios 4e, e os átomos de O_1 e O_2 ocupam sítios 8f. Esta configuração resulta em 36 graus de liberdade no centro da zona de Brillouin (ponto Γ), com um total de 33 modos ópticos e 3 modos acústicos previstos. Esses modos ópticos são categorizados de acordo com as representações irredutíveis do grupo de fatores C_{2h} , conforme descrito pela Eq. (1):

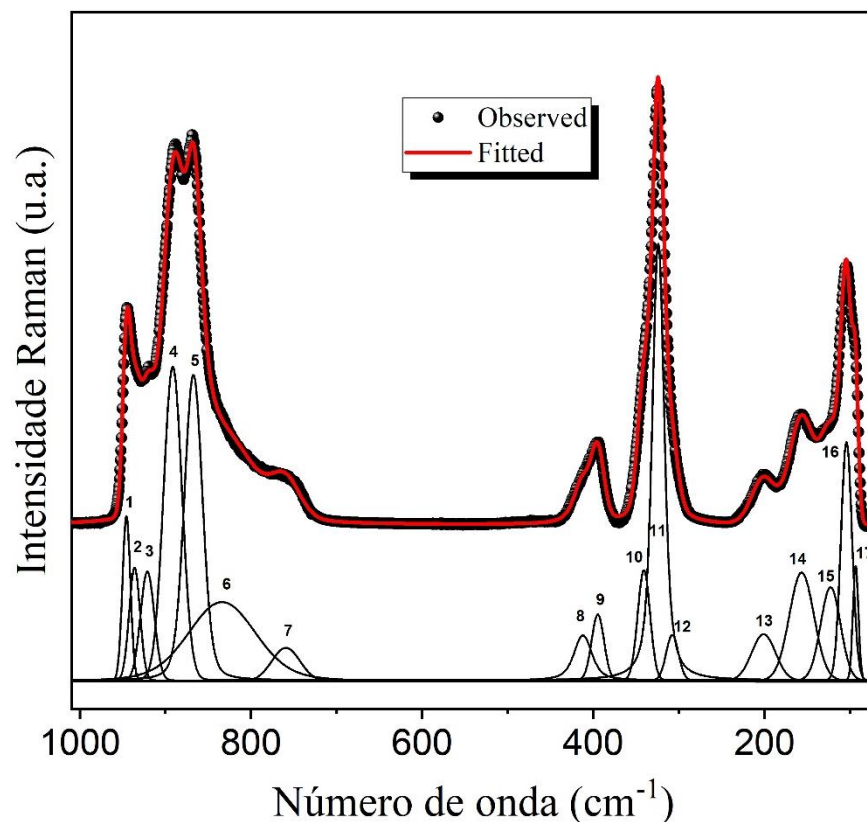
$$\Gamma = 8A_g + 8A_u + 10B_g + 10B_u \quad (1)$$

Com base nas regras de seleção, os modos A_g e B_g correspondem aos modos ativos no Raman, enquanto os modos A_u e B_u são atribuídos aos modos ativos no infravermelho. Notavelmente, o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na fase monoclínica exibe 18 modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman e 15 modos ativos na espectroscopia de infravermelho. A Figura 12 representa a assinatura vibracional dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ à temperatura ambiente, no intervalo de $1000\text{-}70\text{ cm}^{-1}$. O espectro Raman do $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ sintetizado está bem alinhado com os espectros previamente relatados para esta classe de materiais no grupo dos molibdatos [37,42,50].

Mais detalhes do espectro podem ser analisados quando dividimos este em três diferentes regiões espectrais. As bandas Raman na primeira região, correspondendo ao intervalo de $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, estão principalmente relacionadas aos modos de estiramento simétrico e antissimétrico dos tetraedros Mo-O. Na segunda região, em torno de $600\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, as bandas podem ser atribuídas aos modos *bending* simétrico e antissimétrico dos tetraedros O-Mo-O. As bandas Raman na região de baixo número de onda, entre $300\text{-}70\text{ cm}^{-1}$, mostram as translações e os modos libacionais da rede cristalina [25,37]. A análise detalhada dessas regiões espectrais fornece uma compreensão abrangente das dinâmicas internas do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.

Na primeira região, os modos de alongamento simétrico e antissimétrico dos tetraedros Mo-O são críticos para entender a interação entre os átomos de molibdênio e oxigênio, que desempenham um papel fundamental na estabilidade estrutural e nas propriedades eletrônicas do cristal [50]. Na segunda região, os modos de flexão simétrica e antissimétrica dos tetraedros O-Mo-O revelam informações sobre a distorção angular dentro da estrutura tetraédrica, o que pode influenciar diretamente as propriedades ópticas e vibracionais do material. Por fim, na região de baixo número de onda, as translações e modos vibracionais da rede cristalina refletem as interações entre os íons Na, Gd, Mo e O, além das características de acoplamento entre diferentes unidades estruturais do cristal [42]. Essas informações são essenciais para compreender as propriedades mecânicas e térmicas do material, além de sua resposta a diferentes excitações externas.

Figura 12 – Espectro Raman da amostra de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na faixa de 70-1000 cm^{-1} . Os círculos pretos abertos representam os dados observados. A linha vermelha sólida mostra o espectro ajustado, realizado utilizando a função Lorentziana + Gaussiana. As linhas pretas representam os 17 modos vibracionais calculados para esta estrutura.



Fonte: Imagem autoral.

A espectroscopia Raman, em particular, se mostra uma ferramenta eficaz na identificação de modos vibracionais específicos que podem estar associados a defeitos estruturais, distorções locais ou interações entre diferentes subgrupos do cristal. A identificação dos 17 modos Raman ativos indica uma rica dinâmica vibracional que pode ser explorada para ajustar e otimizar as propriedades do material para aplicações avançadas.

4.4 Difração de Raios X em função da temperatura

4.4.1 Altas Temperaturas

Com o intuito de entender e investigar possíveis transições de fase induzidas por temperatura, foram realizadas medidas de DRX *in situ*. A Figura 13 representa os padrões de difração adquiridos durante o processo de aquecimento, da temperatura ambiente até 873 K. Na primeira etapa, dentro do intervalo de temperatura de 300-783 K, a fase monoclinica inicial e metaestável do tipo fergusonita (sp.gr. *I2/a*) é a única fase identificada. No entanto, aproximadamente em 813 K, mudanças notáveis podem ser observadas em diferentes pontos dos padrões de difração.

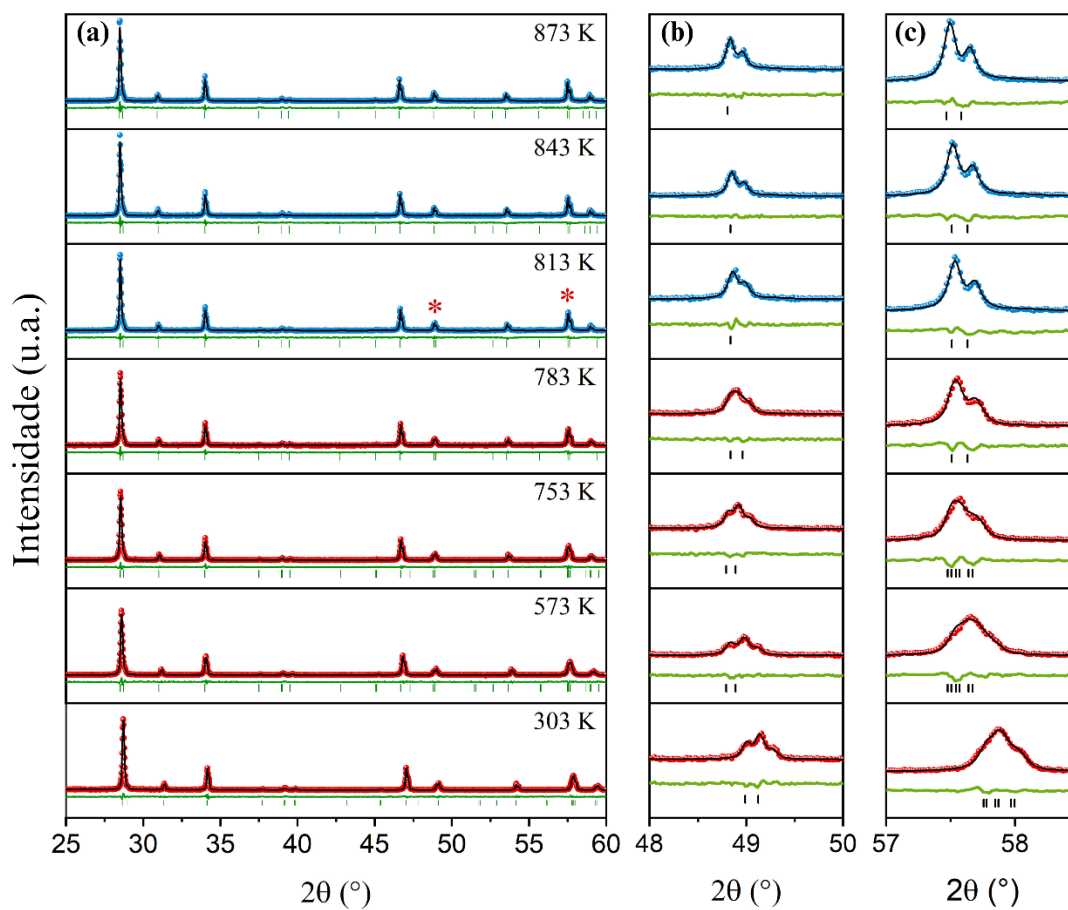
A transição da fase monoclinica à temperatura ambiente para a fase tetragonal em alta temperatura é indicada pela fusão gradual de duas ou mais reflexões da fase monoclinica, formando picos únicos na fase tetragonal. Os asteriscos vermelhos exemplificam a localização de dois picos e seu comportamento esperado para esse tipo de transição de fase. Notavelmente, na primeira faixa (Fig. 13 (b)), localizada entre $\sim 48^\circ$ e 50° de 2θ , dois picos foram inicialmente discerníveis.

Mais precisamente, à medida que a temperatura aumenta, esses picos se fundem sutilmente formando apenas um. Ou seja, na fase monoclinica, reflexões distintas em $(20\bar{2})$ e (202) passam por uma transformação sutil, gradualmente se fundindo em uma única reflexão em (220) , o que é característico da fase tetragonal. Após a temperatura de transição, esse comportamento pode ser observado nos seis picos situados na faixa de $\sim 57^\circ - 60^\circ$ (Fig. 13 (c)) de 2θ , que gradualmente diminuem em intensidade até desaparecerem completamente, restando apenas as reflexões (312) e (033) visíveis.

Devido à essas características apresentadas em alta temperatura, a temperatura de transição para a fase scheelita do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ acontece em aproximadamente 813 K, de acordo com os dados observados no DRX. Essas alterações nos padrões de difração indicam uma transição de fase estrutural de uma fase fergusonita-monoclinica para a fase tetragonal do tipo scheelita [10,24,50,51]

Figura 13 – (a) Padrões de difração obtidos para o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ em função da temperatura. Os painéis (b) e (c) mostram a difração de raios X ampliada dos picos ao redor de 2θ em diferentes faixas de temperatura selecionadas, ilustrando o desaparecimento das reflexões características da fase monoclinica. No

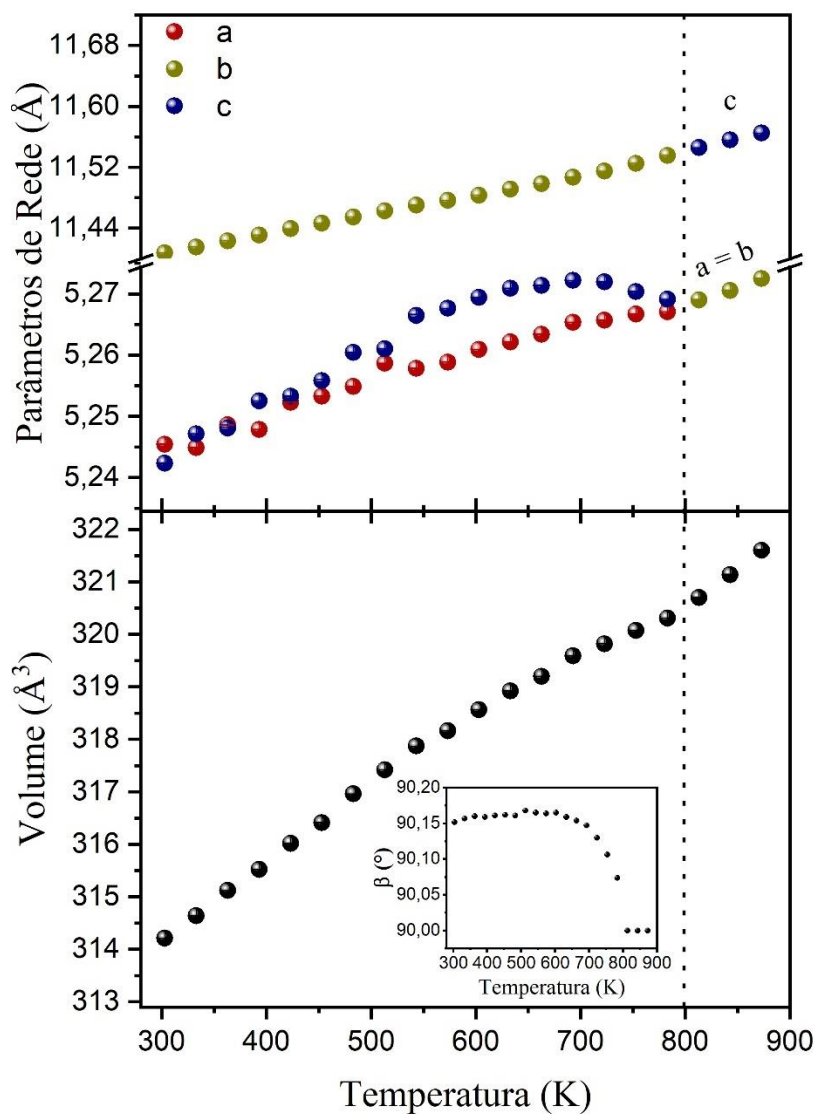
painel (a), a emergência do pico (220) é evidente. As reflexões (312) e (033) tornam-se simultaneamente aparentes a partir de 813 K, conforme mostrado no painel (b).



Fonte: Imagem autoral.

Para obter uma compreensão mais profunda desse fenômeno, os parâmetros de rede foram meticulosamente analisados e são apresentados na Figura 14, sendo determinados a partir dos padrões de DRX usando o método de refinamento Rietveld.

Figura 14 – A evolução da temperatura dos parâmetros da célula unitária a , b , c , volume V e do ângulo β .



Fonte: Imagem autoral.

É notável que a perturbação termodinâmica começou a exercer influência sobre a integridade estrutural da amostra em torno de 813 K. Analisando a estrutura monoclinica, tínhamos inicialmente que os parâmetros de rede a , b e c eram todos diferentes, o que na fase tetragonal se difere. O parâmetro de rede a da fase monoclinica aumenta em temperaturas elevadas até convergir com o parâmetro de rede b da fase tetragonal, quando acontece a

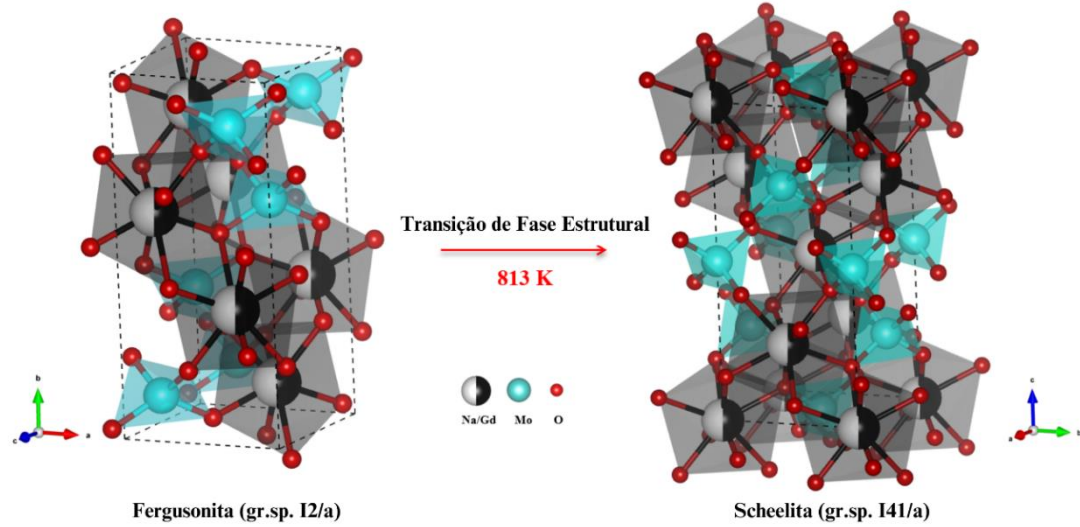
transição de fase. Concomitantemente, o parâmetro de rede c também aumenta ligeiramente à medida que a temperatura se eleva.

A transição ocorre sem nenhuma mudança abrupta no volume da célula unitária da fase monoclinica. Em vez disso, observa-se um aumento constante e linear no volume, com uma variação aproximada de $V \sim 7,39 \text{ \AA}^3$ após a transição de fergusonita para scheelita. Este comportamento linear e contínuo sugere que a transição é suave e gradual, sem características típicas de uma transformação de primeira ordem. Esta observação indica que o material possui uma estabilidade estrutural significativa em altas temperaturas, mantendo sua integridade mesmo sob condições térmicas extremas.

A capacidade do $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ de preservar sua estrutura cristalina durante a transição é um indicador importante de sua potencial aplicação em ambientes de alta temperatura, onde a estabilidade do material é crucial. A transição da fase monoclinica para a tetragonal pode ser distinguida pela diminuição do ângulo β . À medida que a temperatura vai se aproximando de 813 K, o ângulo β progressivamente chega em 90° , um valor tipicamente associado a estruturas tetragonais [5,22,23]. A análise detalhada dos parâmetros de rede fornece informações valiosas sobre as mudanças estruturais que ocorrem durante a transição de fase. Resumidamente, a convergência dos parâmetros de rede a e b , juntamente com a mudança no ângulo β , são indicadores claros da reconfiguração estrutural que caracteriza a transição de fase.

Portanto, o comportamento observado nos padrões de difração corresponde a uma transição de segunda ordem [9,11]. Neste tipo de transição, não há uma mudança abrupta na inclinação do gráfico que representa as propriedades do material em relação à temperatura ou a qualquer outro parâmetro externo. Esses resultados confirmam que a fase tetragonal é termodinamicamente mais estável do que a fase monoclinica do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Após a transição de fase de fergusonita para scheelita as modificações na célula unitária tornam-se evidentes. Isso é ilustrado na Figura 15, onde os parâmetros estruturais de ambas as fases são analisados. As alterações são então representadas graficamente, oferecendo uma visualização clara da reorganização cristalina antes e depois da transição na Figura 15.

Figura 15 – Células unitárias dos diferentes polimorfos de alta temperatura de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. As esferas pretas e brancas representam a ocupação dos átomos de Na e Gd no mesmo sítio, enquanto as esferas azuis e vermelhas representam os átomos de Mo e O, respectivamente.



Fonte: Imagem autoral.

Após a obtenção dos parâmetros de rede do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, torna-se possível determinar os coeficientes de expansão térmica, que são fundamentais para caracterizar o comportamento do material sob variações de temperatura. Esses coeficientes descrevem a taxa de mudança nas dimensões do cristal à medida que a temperatura é alterada e são expressos em termos de expansão linear (α), usando as relações³:

$$\frac{a - a_{303K}}{a} = \alpha \Delta T \quad (2)$$

$$\frac{b - b_{303K}}{b} = \alpha \Delta T \quad (3)$$

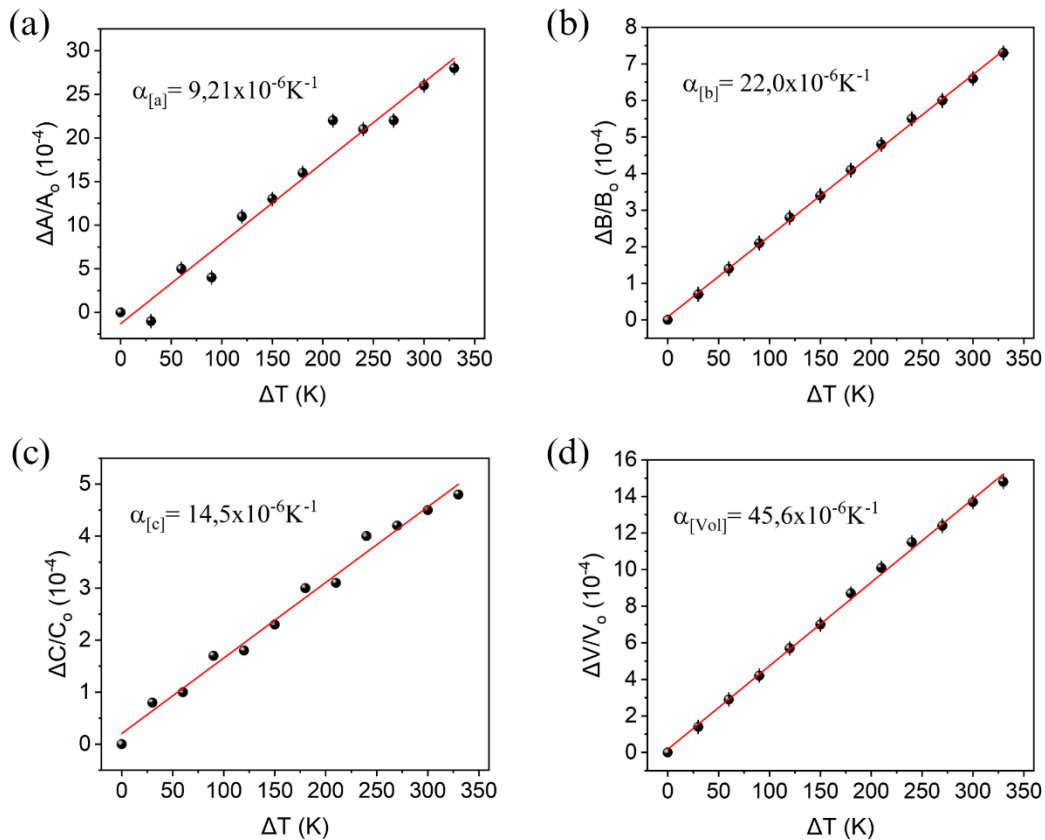
$$\frac{c - c_{303K}}{c} = \alpha \Delta T \quad (4)$$

$$\frac{Vol - Vol_{303K}}{Vol} = \alpha \Delta T \quad (5)$$

³ α é o coeficiente de expansão térmica, ΔT o intervalo de temperatura.

Como o material apresenta uma transição de fase estrutural em 813 K, os coeficientes de expansão térmica foram determinados usando os dados obtidos no refinamento de Rietveld coletados para temperaturas antes da transição, mis especificamente, até 600 K. Dentro desse intervalo de temperatura, todos os coeficientes de expansão térmica encontrados são positivos. A figura 16 apresenta os coeficientes de expansão térmica, sendo, respectivamente, $\alpha_{[a]} = 9,21(5) \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{[b]} = 22,0(2) \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{[c]} = 14,5(5) \times 10^{-6} K^{-1}$ e $\alpha_{[Vol]} = 45,6(7) \times 10^{-6} K^{-1}$, indicando que o cristal se expande uniformemente com o aumento da temperatura. Essa expansão positiva é observada em todas as direções cristalográficas, sendo o que sugere uma resposta isotrópica do material em relação ao aquecimento, antes da transição de fase.

Figura 16 – Coeficientes de expansão térmica dos parâmetros a, b, c, e volume (V) no intervalo de 303 a 600 K da fase de altas temperaturas.



Fonte: Imagem autoral.

Além da transição de fase estrutural observada neste material, a análise detalhada dos perfis de difração revelou mudanças significativas na evolução do refinamento a cada temperatura, e evidentemente, nos espectros superiores a temperatura de 873 K, surgiram ombros adicionais adjacentes aos picos na faixa de 2θ entre 25° e 60° , como ilustrado na Figura 17(a). Essa percepção foi obtida por meio da aplicação do método de refinamento estrutural de Rietveld para analisar o padrão de DRX em alta temperatura, que revelou a presença de duas fases tetragonais coalescentes (Figura 17(b)). A presença dessa fase tetragonal secundária, caracterizada pelo mesmo grupo espacial, mas com parâmetros de célula unitária ligeiramente alterados, sublinha a complexidade da transformação estrutural que estamos lidando.

Notavelmente, essas reflexões adicionais (4,5%) foram desafiadoras no processo de refinamento, o que fornece um resultado muito profundo de como a amostra tende a se comportar à medida que se eleva a temperatura. Devido a distorções significativas observadas nos parâmetros da célula unitária de uma fase dentro do grupo espacial $I4_1/a$, esses picos foram posteriormente identificados como constituintes de uma estrutura com duas fases tetragonais de mesmo grupo espacial. Isso revela uma transição documentada resultante da interação de dois parâmetros de ordem concorrentes e finalmente ajustados [24,52].

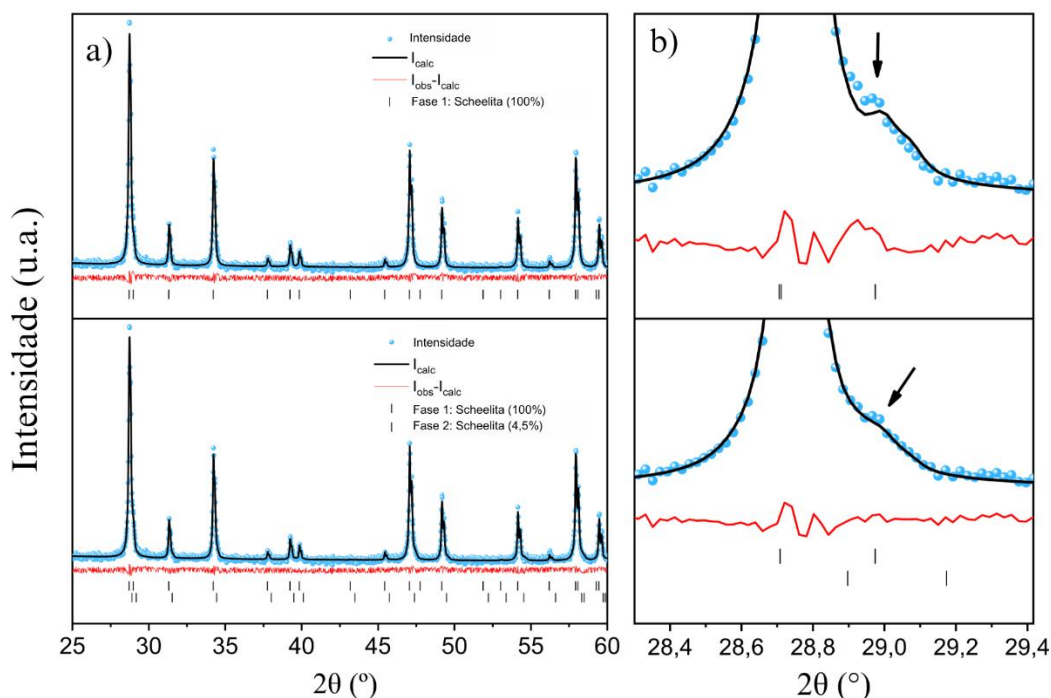
Essas duas fases, embora sejam estruturalmente iguais, exibem pequenas variações nos seus parâmetros de rede, o que reflete uma interação complexa entre os dois parâmetros de ordem que governam o comportamento termodinâmico do material. Esse fenômeno possui uma gama de interpretações, mas dentre elas, podemos entender como sendo uma interação sutil e ajustada entre os parâmetros de ordem, tal como distorções locais e flutuações térmicas, que promovem a estabilização simultânea de duas configurações de fases iguais dentro de uma mesma amostra. Ou seja, a escolha de introduzir uma segunda fase ao refinamento proporcionou um melhor ajuste do conjunto dos resultados, permitindo que fizéssemos essa comparação mais detalhada dos dados obtidos no refinamento Rietveld.

Caracterizado utilizando Difração de Raios X de alta Resolução Síncrotron, Saha et al. observaram um comportamento semelhante ao que encontramos no material $\text{Li}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{MoO}_4$. Em seu trabalho, reportam que em 400°C , a amostra transita para uma fase isoestrutural com estrutura scheelita, preservando a auto-semelhança das fases [53]. A transição no cristal de

$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ resulta da interação de dois parâmetros de ordem finamente ajustados, como já comentamos, culminando na mudança de uma fase monoclinica menos estável para uma estrutura tetragonal scheelita termodinamicamente mais estável. Esta transformação é primariamente impulsionada por variações na temperatura e nos parâmetros intrínsecos da amostra, como pequenas reorientações dos parâmetros da rede cristalina [42,53].

A transição de fase induzida termicamente também pode ser explicada pela transição de fase cinética de natureza ordem-desordem [42,53]. Neste caso, é desencadeada pelo arranjo dos cátions (Na/Gd) dentro da célula unitária do cristal, que compartilham a mesma posição no mesmo sítio de simetria. A Tabela 2 lista a porcentagem específica da fração das fases refinadas, junto aos fatores de qualidade matemáticos refinados.

Figura 17 – (a) Refinamento de Rietveld com uma e duas estruturas tetragonais idênticas de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ a 873 K. (b) Vista ampliada da faixa selecionada de aproximadamente 28° - 30° , ilustrando a melhoria no refinamento.



Fonte: Imagem autoral.

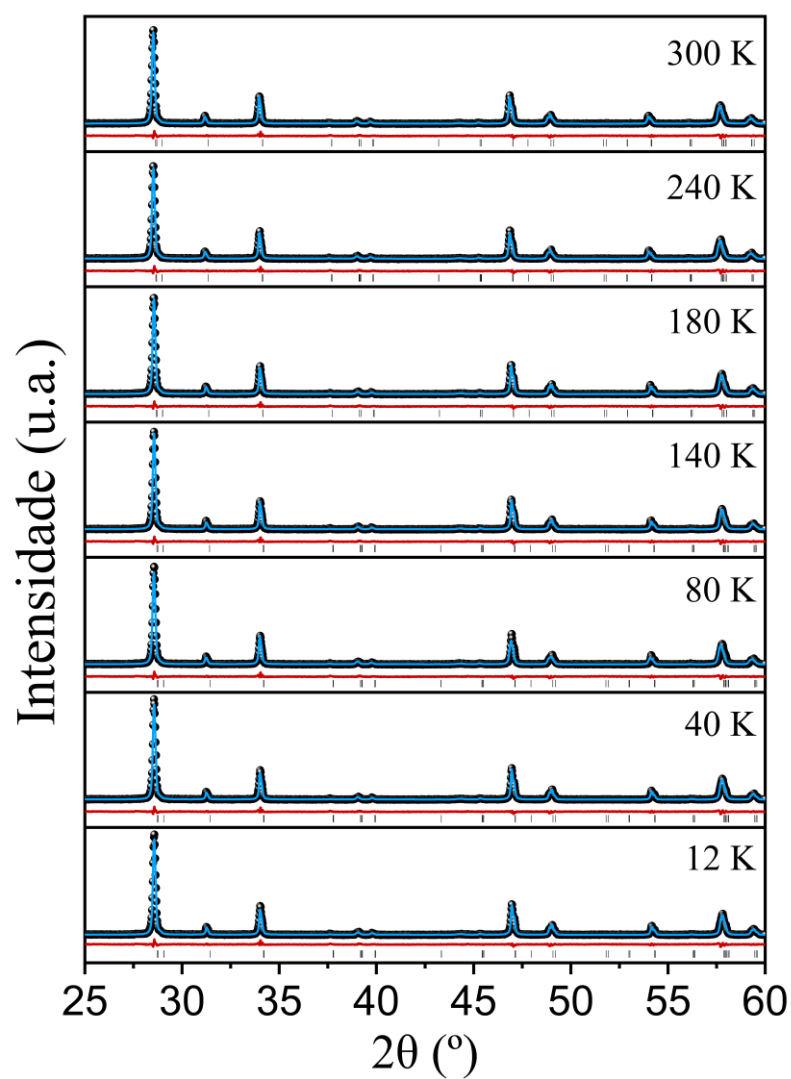
Tabela 2: Resultados do refinamento Rietveld com as frações de fase usadas e os indicadores de qualidade (R-valores).

NaGd(MoO ₄) ₂	Temperatura	R _p	R _{wp}	GOF	Fração (%)	
					Fase 1	Fase 2
I2/a	300 K	4.60	5.87	1.20	100	0
I2/a	333 K	4.69	5.87	1.13	100	0
I2/a	363 K	4.46	5.69	1.10	100	0
I2/a	393 K	4.92	5.77	1.17	100	0
I2/a	423 K	4.66	5.89	1.13	100	0
I2/a	453 K	4.52	5.71	1.09	100	0
I2/a	483 K	4.58	5.74	1.10	100	0
I2/a	513 K	4.58	5.78	1.11	100	0
I2/a	543 K	4.68	5.84	1.12	100	0
I2/a	573 K	4.75	6.00	1.16	100	0
I2/a	603 K	4.74	5.98	1.15	100	0
I2/a	633 K	4.72	5.91	1.14	100	0
I2/a	663 K	4.73	5.93	1.15	100	0
I2/a	420 K	4.67	5.88	1.14	100	0
I2/a	693 K	4.60	5.73	1.11	100	0
I2/a	753 K	4.67	5.85	1.13	100	0
I4 ₁ /a	783 K	4.73	5.91	1.14	100	0
I4 ₁ /a	813 K	4.95	6.22	1.21	96.6	3.4
I4 ₁ /a	843 K	4.90	6.15	1.19	96.2	3.8
I4 ₁ /a	873 K	5.03	6.28	1.22	95.5	4.5

4.4.2 Baixas Temperaturas

Com o intuito de investigar o comportamento da fase monoclínica (gr. sp. $I2/a$) em temperaturas extremamente baixas, abaixo da temperatura do nitrogênio líquido, foi realizado um estudo detalhado, variando a temperatura de 300 K até 12 K.

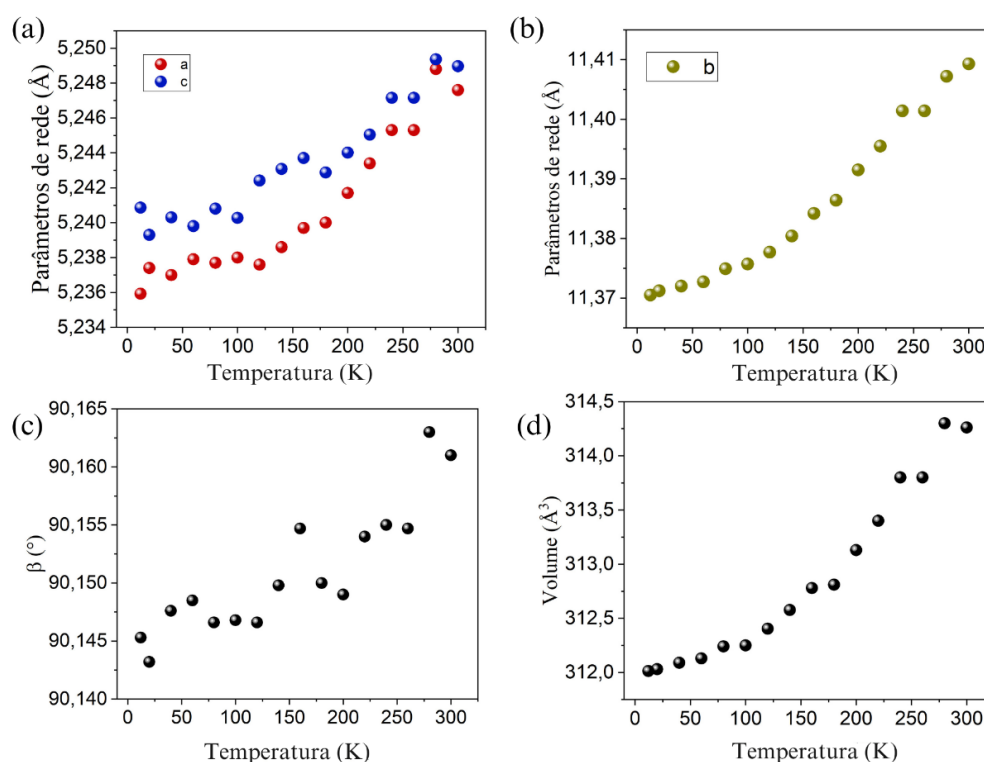
Figura 18 - Refinamento Rietveld dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ para um regime de baixas temperaturas (300-12K).



Fonte: Imagem autoral.

Esta faixa de temperatura foi escolhida para explorar possíveis mudanças estruturais ou dinâmicas que poderiam ocorrer a temperaturas criogênicas. Estudos anteriores indicam que muitos materiais exibem propriedades físicas únicas e transições de fase a temperaturas muito baixas, potencialmente revelando novos *insights* sobre as interações atômicas e a estabilidade estrutural do material [54]

Figura 19 – Parâmetros de rede a , b , c , β , e volume (V) respectivamente obtidos do refinamento Rietveld em função da temperatura, no intervalo de 303 a 12 K da fase de baixas temperaturas.



Fonte: Imagem autoral.

As medidas foram realizadas utilizando técnicas avançadas de difração de raios X, permitindo a observação precisa de quaisquer variações nos parâmetros de rede cristalina da estrutura, com intervalo de 20 K entre cada medida. Sendo assim, usando uma câmara de baixa temperatura de ciclo fechado, as amostras foram mantidas em condições criogênicas, o que garantiu a estabilidade térmica necessária para a condução do experimento. Durante a

etapa de resfriamento da amostra, os dados coletados não revelaram informações significativas, mas complementaram os estudos anteriores para altas temperaturas. Notavelmente, na Figura 18 são mostrados os padrões de difração de raios X da estrutura cristalina $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ para o regime de baixas temperaturas. Nesse intervalo, apenas a fase monoclinica pode ser indexada. Os difratogramas não apresentam quaisquer modificações evidentes da estrutura, mas ressaltam que a mesma se mantém estável durante toda essa faixa de temperatura (300-12 K). Com isso, fazendo a análise de Rietveld dos padrões de difração em todos os difratogramas obtidos, para cada temperatura, mostramos uma diminuição contínua e uniforme em todos os parâmetros da rede cristalina (a , b , c , β e V), o que já era esperado, visto que o material está se contraindo. Nesse caso, não obtemos nenhuma indicação de uma nova transição de fase abaixo de 300 K, como está representado na Figura 19.

Sendo assim, estes achados podem ter implicações significativas para aplicações tecnológicas que operam em ambientes de temperaturas extremas [55], desde dispositivos de armazenamento de energia até sensores de alta precisão, já que o material apresenta estabilidade estrutural nessa faixa de temperatura até 12 K.

4.5 Espectroscopia Raman em função da temperatura

4.5.1 Altas Temperaturas

As Figuras 20 (a-b) apresentam os resultados da espectroscopia Raman dependente da temperatura para os microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, registrados em uma faixa de temperatura de 303 a 963 K. Este estudo fornece uma análise abrangente das propriedades de estabilidade estrutural e térmica dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, abordando tanto as regiões de alto quanto de baixo número de onda. Durante o processo de aquecimento, as modificações observadas nos espectros vibracionais indicam alterações sutis, mas notáveis, na estrutura do sistema monoclinico. Entretanto, não se detectou o surgimento ou desaparecimento de novos modos de fônons, sugerindo que os modos vibracionais identificados permanecem invariantes ao longo do intervalo de temperatura investigado.

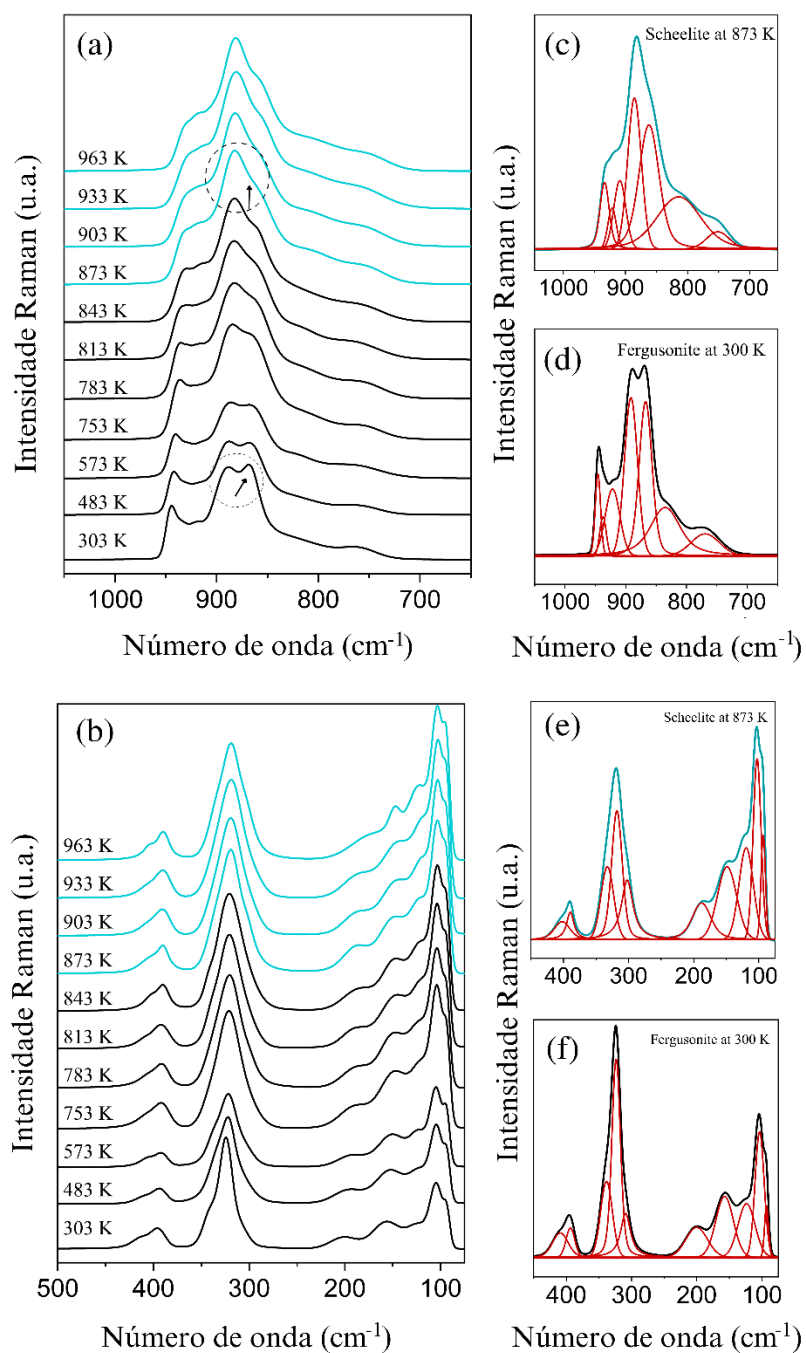
Apesar da ausência de novos fônons, a análise dos espectros em altas temperaturas revela evidências substanciais para uma transição estrutural da fase monoclinica para uma fase com maior simetria estrutural. Esse fenômeno é corroborado por alterações sutis, mas discerníveis nos perfis espectrais, que evidenciam a transição da fase fergusonita ($I2/a$) para a fase scheelita ($I4_1/a$). A mudança na intensidade e no deslocamento dos picos Raman é indicativa de modificações nos parâmetros de rede e na dinâmica vibracional do cristal.

Em concordância com os resultados de DRX, a espectroscopia Raman forneceu uma análise detalhada sobre a dinâmica da transição de fase da amostra, sugerindo o início de uma transição de fase em temperaturas acima de 873 K. Observou-se que a temperatura de transição identificada por espectroscopia Raman apresenta uma ligeira discrepância em relação àquela determinada pelos padrões de difração na DRX. Essa discrepância não se limita apenas ao material específico em estudo, mas pode ser atribuída a uma correlação intrínseca entre a temperatura de transição de fase e o tamanho dos grãos do material, como sugerido por estudos anteriores [56]. A diferença observada entre os dados de DRX e Raman pode refletir a influência de fatores como a anisotropia dos modos vibracionais e a heterogeneidade na distribuição dos tamanhos de grãos.

É importante salientar que essa diferença observada entre as temperaturas de transição identificadas nas medições de espectroscopia Raman já era esperada, dado o comportamento distinto das duas técnicas de caracterização. Se faz perceptível que a amostra tende a exibir regiões com tamanhos de grão maiores em comparação com os identificados nas análises de DRX. Diferentemente das medições de DRX, que são realizadas em condições de variação de temperatura gradual e uniforme, as medições de Raman envolvem a aplicação contínua de um laser focalizado na superfície da amostra em um mesmo ponto de excitação.

Consequentemente, outro fator que contribui para isso é o tamanho do *spot* do laser, que é influenciado pelas configurações ópticas e pelos ajustes do instrumento, o que pode resultar em diferenças significativas nas regiões analisadas, afetando assim as observações da transição de fase. Esse fenômeno destaca então as sutis variações de temperatura detectadas entre as diferentes técnicas de caracterização, que também são moduladas por propriedades físico-químicas do material, como a alta absorção característica e a baixa condutividade térmica [57].

Figura 20 - Espectros Raman dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ submedidos a diferentes temperaturas, de 303 K a 963 K, com a faixa espectral de (a) $1100\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ e (b) $500\text{-}70\text{ cm}^{-1}$, mostrando a transição de fase a 873 K. (c) e (e) modos Raman associados à fase tetragonal-scheelita apresentados em azul, destacando as variações espectrais durante a transição da amostra para a fase $\text{I4}_1/\text{a}$. (d) e (f) espectros em preto correspondem à fase estrutural I2/a , antes da ocorrência da transição de segunda ordem. A alteração nos modos vibracionais para cada temperatura é indicada pelas linhas vermelhas.



Fonte: Imagem autoral.

Como resultado, os espectros vibracionais apresentados nas Figuras 20 (c-d) evidenciam que as variações nos parâmetros termodinâmicos corroboram com a confirmação inicial da transição estrutural fergusonita-scheelita obtidos por difração de raios X. Estes espectros fornecem evidências claras da natureza irreversível das transições de fase observadas. Em particular, a análise detalhada revelou sete modos vibracionais distintos em altos números de onda, que estão diretamente associados às regiões de modos de estiramento e flexão dos tetraedros dos íons de -MoO_4^{2-} . Esses modos vibracionais incluem o estiramento simétrico (ν_1) e o estiramento antissimétrico (ν_3), os quais são críticos para entender a dinâmica de vibração dos tetraedros de molibdato. A presença e a variação desses modos em resposta às mudanças de temperatura fornecem informações adicionais sobre a estabilidade e as características estruturais do material durante a transição de fase.

Com o aumento da temperatura, observam-se alterações significativas na intensidade e na posição dos picos no espectro Raman, atribuídas a fenômenos como expansão térmica e a modificação da natureza das interações atômicas. Esses efeitos térmicos são manifestados através de deslocamentos nas frequências dos modos vibracionais e alterações na largura dos picos. A expansão térmica provoca uma variação nos parâmetros estruturais do material, resultando em mudanças nos modos vibracionais característicos. Simultaneamente, a modificação das forças de ligação, decorrente do aumento da energia térmica, pode influenciar a intensidade e a forma dos picos no espectro Raman. Sendo assim, observando a região de alto número de onda, o que mais chama a atenção são os picos em torno de 870 cm^{-1} , que diminui para um ombro, enquanto o pico em 883 cm^{-1} aumenta em intensidade. O modo vibracional em 952 cm^{-1} também segue esse mesmo comportamento.

Para a região de baixos números de onda, as alterações são menos pronunciadas, mas ainda discerníveis. Ao comparar o espectro obtido a temperatura ambiente com o espectro registrado após a transição de fase, como ilustrado nas Figuras 20 (e-f), observa-se uma alteração significativa no modo vibracional em 393 cm^{-1} . Esta modificação resulta em uma maior visibilidade do modo localizado em 93 cm^{-1} . Além disso, a presença de duas fases tetragonais coalescentes dentro da estrutura cristalina de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ em altas temperaturas ressalta a delicada interação das forças que governam seu comportamento

polimórfico. Esse equilíbrio é caracterizado pela manutenção da simetria geral, enquanto permite pequenos ajustes nos parâmetros da rede, sem alterar a simetria do sistema tetragonal.

Notavelmente, as diferenças de energia dos fônons associadas às fases tetragonais, embora aparentemente pequenas, são estruturalmente significativas em uma rede cristalina. Esse fenômeno é comumente observado nessa categoria de materiais e representa desafios pronunciáveis para a análise experimental, particularmente na região dos modos de estiramento [42,58]. Além disso, as mínimas diferenças de energia entre as fases coexistentes destacam a complexidade de caracterizar com precisão tais transições por técnicas de Espectroscopia Raman [24]

A teoria de grupos do cristal oferece evidências adicionais que sustentam o resultado de uma transição de segunda ordem na estrutura monoclinica $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. A relação entre a fase monoclinica $I2/a$ e a fase tetragonal $I4_1/a$ pode ser explicada através do conceito de transformações de simetria de grupo e subgrupo [9,42]. Nesse cenário, o grupo tetragonal de alta simetria $I4_1/a$ abrange todas as operações de simetria do grupo monoclinico de menor simetria $I2/a$, localizada dentro de seu subconjunto. A quebra de simetria ocorre devido ao estresse termodinâmico induzido na rede cristalina. À medida que a temperatura aumenta, a rede passa por ajustes estruturais contínuos até atingir uma configuração energeticamente mais favorável, estabilizando-se assim na fase tetragonal [42]. No entanto, durante a transição da fase monoclinica para a fase tetragonal, não se observou a emergência ou o desaparecimento de modos vibracionais ativos no espectro Raman.

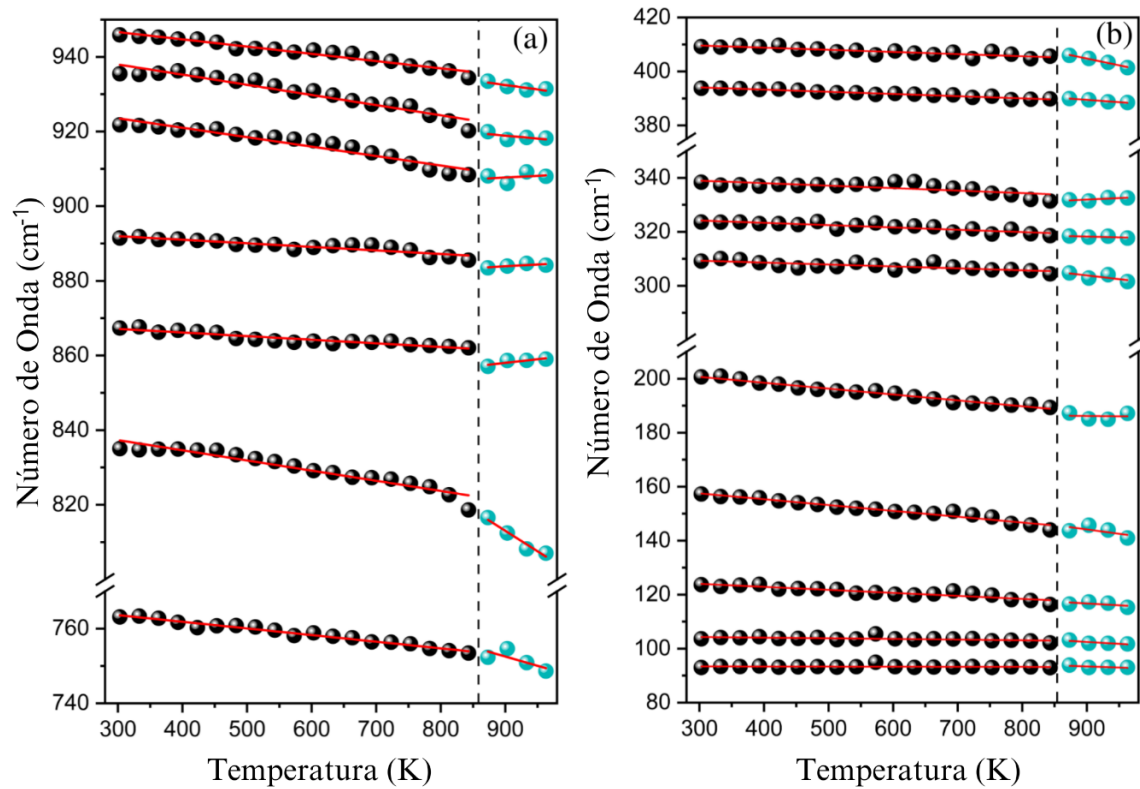
Fazendo a teoria de grupos para o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ em sua fase tetragonal, observamos que os modos ópticos são classificados de acordo com as representações irreduzíveis do grupo fator C_{4h} , conforme descrito pela equação abaixo:

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (6)$$

Sendo assim, eram esperados 13 modos ativos Raman e 13 modos ativos na espectroscopia de Infravermelho. A ausência da redução esperada nos modos Raman ativos pode ser atribuída ao fato de que a transição de fase ainda está em seus estágios iniciais dentro da faixa de temperatura analisada. Assim, entende-se que a estrutura monoclinica não foi completamente convertida para a fase tetragonal esperada, e que um range mais elevado de

temperatura seria necessário para que o número de modos vibracionais fosse mais próximo do esperado. Além disso, o processo de transição para a nova fase requer um tempo maior de estabilização, o que justificaria a persistência de um maior número de modos vibracionais observados.

Figura 21 - Número de onda versus temperatura para os modos de estiramento, flexão e de rede dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na faixa de baixa temperatura (300-978 K). As linhas vermelhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais em alta temperatura utilizando um modelo linear, $\omega T = \omega_0 + \alpha T$.



Fonte: Imagem autoral.

A Figura 21 (a-b) ilustra a evolução dependente da temperatura dos números de onda vibracionais dos modos Raman ativos observados pertencentes aos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, juntamente com suas respectivas atribuições, baseadas em estudos comparativos com molibdatos duplos semelhantes [30,38,42,43]. Analisando a evolução dos modos de número

de onda na Figura 20 (a-b), após a transição do tipo fergusonita-scheelita, observam-se modificações significativas nos espectros Raman. Em 873 K, observam-se descontinuidades nos números de onda, indicando distintamente a transformação da fase monoclinica para a fase tetragonal, sublinhadas pela linha preta tracejada, que evidência o ponto exato da transição. Para descrever essa observação, foi realizado um ajuste linear utilizando a equação $\omega T = \omega_0 + \alpha T$, onde $\alpha = \frac{d\omega}{dT}$. Essas modificações são caracterizadas por mudanças notáveis nas posições dos modos, indicando como a dinâmica dos fônons dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ se modifica à medida que a temperatura se eleva. Os valores experimentais obtidos, que serviram de base para esse ajuste, estão detalhados na tabela 3.

A combinação das técnicas de DRX e Raman dependentes da temperatura revelam a estabilidade do material sob uma perspectiva totalmente nova, destacando a simetria estável da rede cristalina do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ em sua conformação tetragonal à temperaturas acima de 873 K, o que também contribui para entendermos que uma natureza irreversível para a fase monoclinica. Além disso, a distribuição aleatória dos cátions de Na e Gd desempenha um papel crucial na influência da transição polimórfica em altas temperaturas, que já fora anteriormente reportado em estruturas do tipo scheelitas duplas [37,42,59,60]. Portanto, essas mudanças destacam, mais uma vez, a complexidade envolvida na caracterização precisa dessas transições de fase, que são relevantes para entender o comportamento dos materiais sob condições extremas de temperatura, avançando nossa compreensão das transições de fase em compostos semelhantes.

Tabela 3: Número de onda experimental das bandas ω_{obs} (cm^{-1}) e suas atribuições, ω_0 (cm^{-1}) e coeficientes de temperatura α para a fase monoclinica ($I2/a$) e para a fase tetragonal ($I4_1/a$) do cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.

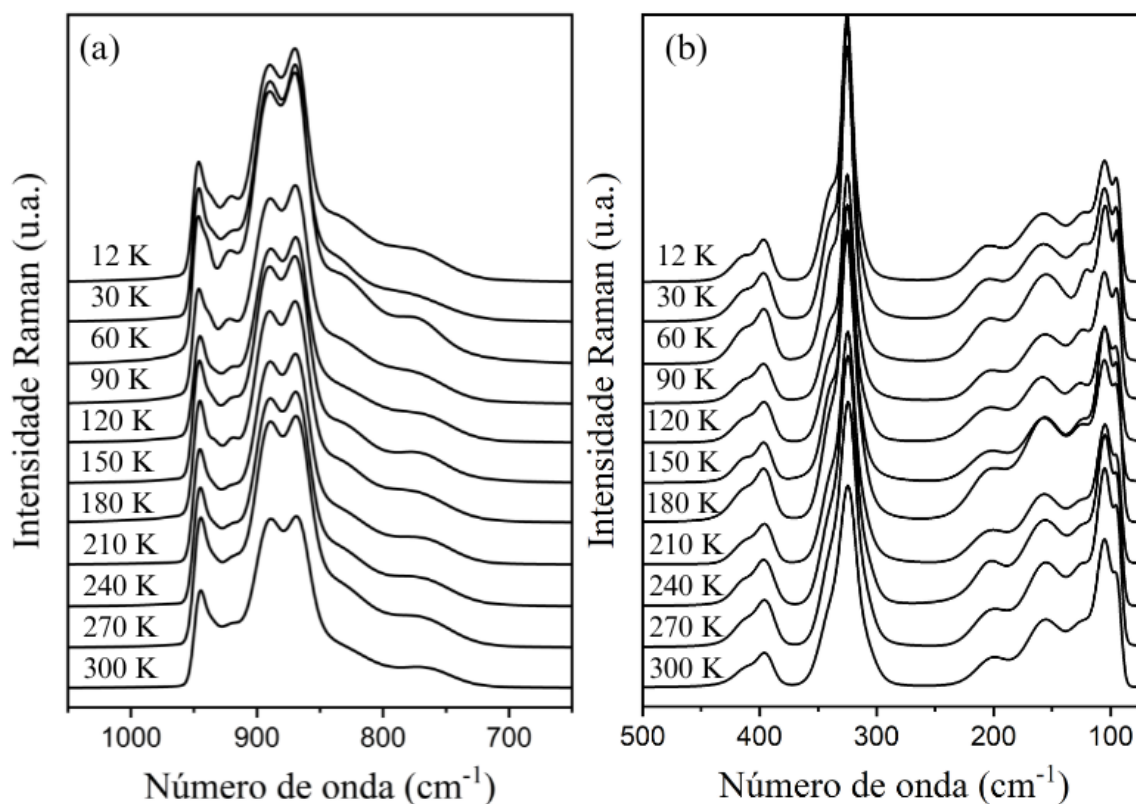
Modos	FASE 1 (300-843K)			FASE 2 (873-963K)			Ref. [25,37,42, 50,59]
	Tetragonal ω_{obs} (cm^{-1}) (300K)	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1})	Scheelita ω_{obs} (cm^{-1}) (873K)	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1})	
1	945 (m)	952	-0,01942	919 (m)	953	-0,02377	-
2	935 (sh)	946	-0,02722	908 (sh)	932	-0,01555	-
3	921 (sh)	931	-0,0253	933 (sh)	899	0,00914	-
4	891 (s)	894	-0,00955	883 (s)	875	0,0097	ν_1
5	867 (s)	870	-0,00969	857 (m)	840	0,01946	ν_1
6	835 (m)	845	-0,02724	816 (m)	911	-0,1097	ν_3
7	763 (w)	768	-0,0178	754 (w)	797	-0,04974	ν_3
8	409 (sh)	411	-0,00793	405 (sh)	449	-0,05	ν_4
9	393 (m)	396	-0,00812	389 (m)	405	-0,01726	ν_4
10	338 (sh)	341	-0,00919	331 (sh)	321	0,01117	ν_2
11	323 (s)	326	-0,00859	318 (s)	323	-0,00604	ν_2
12	309 (sh)	311	-0,00712	304 (sh)	328	-0,02766	-
13	200 (w)	207	-0,02179	188 (w)	188	-0,00224	-
14	157 (m)	163	-0,0216	143 (m)	173	-0,0324	-
15	123 (sh)	127	-0,01115	116 (sh)	128	-0,0134	T
16	103 (s)	105	-0,0023	103 (s)	115	-0,0142	T
17	93 (sh)	95	-3,3418	93 (sh)	100	-0,00825	T

Os símbolos ν_1 , ν_3 , ν_2 e ν_4 representam as vibrações do MoO_4 , denotando especificamente o estiramento simétrico, estiramento anti-simétrico, *bending* simétrico, e *bending* anti-simétrico. T representa a translação da rede cristalina. E, as intensidades são classificadas como fortes (s), médias (m), fracas (w) e ombros (sh).

4.5.2 Baixas Temperaturas

Como ilustrado nas Figuras 22 (a-b), os espectros de Raman obtidos sob condições de baixa temperatura não revelam modificações estruturais significativas, indicando que o $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ mantém sua integridade estrutural ao longo da faixa de temperatura estudada.

Figura 22 - Espectros Raman dos cristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ medidos na faixa de baixa temperatura, de 300 K a 12 K, com a faixa espectral de (a) 1100-600 cm^{-1} e (b) 550-70 cm^{-1} .

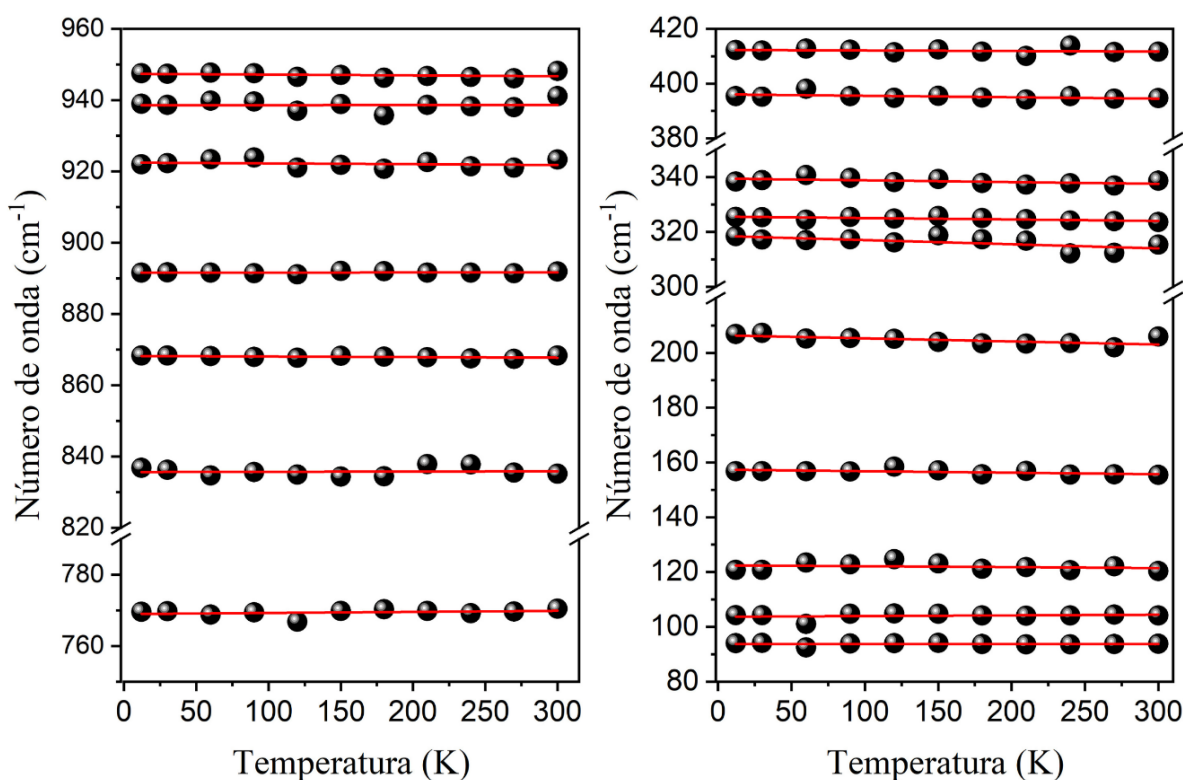


Fonte: Imagem autoral.

Os dados obtidos indicam que, para todos os modos Raman analisados, os microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ demonstram uma notável estabilidade estrutural na faixa de temperatura entre 303 K e 12 K, mas não trazem informações significativas quanto à novas transições de fase nesse material. Esse achado é particularmente interessante, pois todos os fônons permanecem claramente resolvidos à medida que a temperatura diminui. A estabilidade

termodinâmica observada torna-se especialmente interessante para aplicações em ambientes de temperaturas extremas, sugerindo que os microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ possuem uma excelente estabilidade térmica. Tanto as análises de DRX quanto as espectroscopias Raman corroboram essa conclusão, destacando o potencial do material para utilização em condições de baixa temperatura.

Figura 23 - Número de onda versus temperatura para os modos de estiramento, flexão e de rede dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ na faixa de baixa temperatura (300-12 K). As linhas vermelhas sólidas representam o ajuste dos dados experimentais em alta temperatura utilizando um modelo linear, $\omega T = \omega_0 + \alpha T$.



Fonte: Imagem autoral.

O comportamento dos 17 modos Raman observados podem ser melhor observados quando plotamos a dependência do número de onda (ω) em função da temperatura, os quais foram obtidos do processo de *fitting* das curvas lorentzianas+gaussianas. A figura 23 apresenta a evolução dos números de onda em função da temperatura. O ajuste linear foi feito

usando a expressão dada por $\omega T = \omega_0 + \alpha T$, onde $\alpha = \frac{d\omega}{dT}$, e os dados experimentais do que obtivemos são descritos pela tabela 4.

Tabela 4: Valores experimentais dos números de onda das bandas ω_{obs} (cm^{-1}) e suas atribuições, ω_0 (cm^{-1}) e coeficiente de temperatura α para a fase monoclinic (*I2/a*) no regime de baixas temperaturas (300-12 K) para o cristal de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.

Modos	FASE <i>I2/a</i> (300-12K)			Ref. [25,37,42]
	Tetragonal ω_{obs} (cm^{-1}) (300K)	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1})	
1	945 (m)	947	-0,00219	-
2	935 (sh)	938	0,00013	-
3	921 (sh)	922	-0,00222	-
4	891 (s)	892	0,00051	ν_1
5	867 (s)	868	-0,00165	ν_1
6	835 (m)	835	0,0007	ν_3
7	763 (w)	769	-0,00302	ν_3
8	409 (sh)	412	0,00526	ν_4
9	393 (m)	396	-0,00192	ν_4
10	338 (sh)	339	-0,00643	ν_2
11	323 (s)	325	-0,00522	ν_2
12	309 (sh)	318	-0,0152	-
13	200 (w)	206	-0,01128	-
14	157 (m)	157	-0,00552	-
15	123 (sh)	122	-0,00334	T
16	103 (s)	104	-0,00236	T
17	93 (sh)	94	-2,7389	T

5. Conclusões e Perspectivas

Este estudo estabelece a novidade e a importância da investigação sobre a estrutura do molibdato de sódio e gadolínio $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Sintetizados usando uma abordagem hidrotérmica convencional, as amostras foram extensivamente caracterizadas por difração de raios X em pó (XRD) e espectroscopia Raman. Essa validação confirmou o sucesso da rota de síntese hidrotérmica e contribuiu para o entendimento atual da natureza polimórfica dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Além disso, documentou uma fase fergusonita-monoclínica metastável nunca reportada anteriormente (grupo espacial $I2/a$) à temperatura ambiente.

Através da combinação de análises de difração de raios X (DRX) dependentes da temperatura *in situ* e espectroscopia Raman, novas perspectivas sobre as propriedades estruturais desses microcristais foram reveladas. Um fenômeno inédito foi identificado em torno de 813 K: a transição da estrutura monoclínica para uma fase mais termodinamicamente estável, caracterizada pelo tipo scheelita-tetragonal (grupo espacial $I4_1/a$). Além disso, ao ser exposto a uma ampla faixa de temperaturas, o material revela, por meio dos dados obtidos pelo refinamento Rietveld, que a contribuição da fase tetragonal é mascarada pela presença de uma segunda fase tetragonal, compartilhando o mesmo grupo espacial, porém com parâmetros de célula unitária ligeiramente modificados. Esses achados aprimoram a compreensão fundamental das fases polimórficas e das transições de fase de segunda ordem em altas temperaturas em molibdatos duplos de metais alcalinos com elementos de terras raras.

A notável estabilidade observada no regime de baixas temperaturas indica que os mecanismos subjacentes à estrutura cristalina do $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ se mostram particularmente eficazes em aplicações que operam sob condições térmicas moderadas, sugerindo a necessidade de investigações adicionais. A extensão dos estudos para explorar a resposta deste material a variações de pressão ou à aplicação de campos magnéticos poderia desvendar novos fenômenos físicos e expandir significativamente a compreensão dos limites de sua estabilidade. Pesquisas futuras não apenas aprofundariam o conhecimento sobre as propriedades dos microcristais, mas também potencialmente abririam novas perspectivas

para o desenvolvimento de materiais avançados destinados a aplicações em ambientes extremos.

Sendo assim, essas considerações destacam o potencial ainda inexplorado dos microcristais de $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, posicionando-o como um material promissor para aplicações tecnológicas que exigem estabilidade sob condições desafiadoras. A continuidade das investigações nesta vertente pode, não apenas solidificar a compreensão dos comportamentos de transição de fase, e estabilidade estrutural em microcristais de molibdatos, mas também abrir o caminho para a inovação em materiais funcionais que respondam de maneira eficiente a possíveis estímulos externos. Em suma, o aprofundamento dos estudos sobre as propriedades desse material pode ser a chave para avanços significativos na ciência dos materiais e em suas aplicações industriais e tecnológicas.

Apêndice A – Difração de Raios X

Os raios X, descobertos pela primeira vez no final do século XIX, durante experimentos com tubos catódicos, revolucionaram o campo da ciência ao proporcionar uma janela para o mundo invisível dos átomos. A descoberta, atribuída a Wilhelm Konrad Röntgen, lhe garantiu o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901 [61], e foi um marco que abriu portas para avanços inimagináveis na compreensão das propriedades da matéria. Ao interagir com os cristais, esses raios se espalham de acordo com a Lei de Bragg [62], uma elegante formulação que estabelece que a máxima difração ocorre quando a diferença de caminho das ondas refletidas por planos atômicos adjacentes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente [28].

A difração de raios X tem sido, desde então, um pilar fundamental na ciência dos materiais, geociência e física do estado sólido, fornecendo *insights* valiosos sobre a composição e o arranjo atômico dos materiais [63]. A técnica, que pode ser não destrutiva e realizada *in situ*, permite a observação em tempo real das mudanças estruturais em sistemas sólidos, sob diversas condições ambientais ou físicas [64]. Assim, a difração de raios X não só se tornou uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais, mas também um instrumento poderoso na exploração das propriedades fundamentais da matéria, continuando a revelar os segredos do mundo atômico com uma clareza que transcende o tempo e as fronteiras científicas.

Os raios X, utilizados na técnica de difração de raios X (DRX), são uma forma de radiação eletromagnética que exhibe propriedades ondulatórias fundamentais para o estudo de materiais cristalinos [62]. Dois fenômenos ondulatórios são de particular importância nesta técnica: a difração e a interferência. A difração ocorre quando uma onda encontra obstáculos ou aberturas, resultando em sua curvatura ao redor desses elementos. Esse fenômeno torna-se especialmente significativo quando os obstáculos ou aberturas possuem dimensões comparáveis ao comprimento de onda (λ) da radiação incidente.

Por outro lado, a interferência surge da superposição de duas ondas. Quando essas ondas possuem comprimentos de onda (λ) iguais ou muito próximos, pode ocorrer interferência construtiva, onde a amplitude da onda resultante é a soma das amplitudes originais, caso a

diferença de fase entre elas seja um múltiplo par de π . Alternativamente, pode-se observar interferência destrutiva, onde a amplitude resultante é a subtração das amplitudes originais, se a diferença de fase entre as ondas for um múltiplo ímpar de π .

Em um experimento de difração de raios X em pó, a escolha da radiação com comprimento de onda médio próximo à distância entre os planos cristalinos—medida em angstroms—não é mero acaso, mas sim uma requintada sincronia entre a natureza ondulatória da luz e a ordem interna dos cristais [28]. Esta condição essencial permite que a radiação, ao incidir sobre o material, seja difratada, revelando a disposição dos átomos que compõem a estrutura cristalina.

Figura 24 – Configuração de um detector pontual com geometria Bragg Brentano.



Fonte: Adaptado de [28].

O funcionamento do difratômetro pode ser descrito de maneira simplificada: um feixe de radiação X monocromática é gerado por uma fonte específica, geralmente um tubo de raios X. Esse feixe incide sobre a amostra e é difratado de acordo com as leis de Bragg. O feixe difratado é então captado por um detector, que, no caso do cintilador, transforma os raios X em sinais elétricos detectáveis. Colimadores situados entre a amostra e o detector garantem que o feixe difratado seja bem definido e focado, aumentando a precisão da medição. A intensidade do feixe detectado, correspondente ao número de contagens no cintilador, que é

registrada automaticamente em função do ângulo de difração, determinado pela configuração geométrica do experimento, como proposto pela esquematização na Figura 23.

No âmbito da difração de raios X, a configuração de Bragg-Brentano é amplamente adotada, devido à sua eficácia na obtenção de dados estruturais precisos, e pode ser visualizada na Figura 24. Nesta configuração, utilizada neste estudo, o tubo de raios X, a amostra e o detector são dispostos de maneira que o ângulo de incidência do feixe de raios X seja rigorosamente igual ao ângulo de difração. Essa simetria angular é essencial para assegurar a coleta acurada dos dados difrativos, os quais são cruciais para a análise detalhada das propriedades cristalinas dos materiais investigados [65].

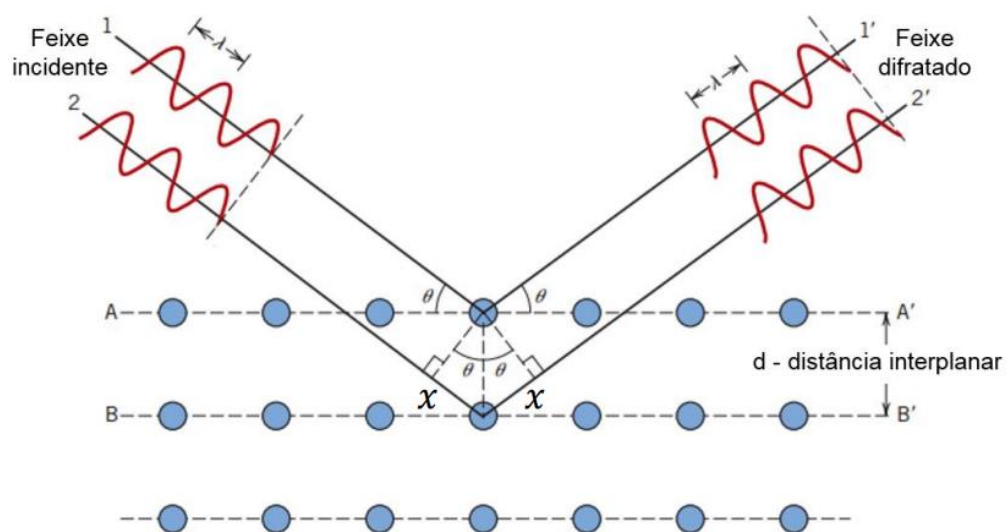
Quando um feixe de raios X de comprimento de onda λ incide sobre um cristal, a radiação é difratada pelos planos atômicos espaçados por uma distância interplanar d . Essa interação resulta em padrões de interferência construtiva, que ocorrem em ângulos de θ específicos, determinados pela Lei de Bragg, dada pela equação abaixo:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (6)$$

Onde n é um número inteiro correspondente à ordem da difração, d é a distância interplanar, e θ é o ângulo de incidência, estabelece a condição necessária para que ocorra interferência construtiva entre as ondas difratadas. Esse fenômeno ocorre quando a diferença de caminho óptico entre as ondas refletidas em planos paralelos adjacentes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , resultando em um máximo de intensidade detectável, como o esquema na figura 25 sugere.

Especificamente, na configuração de Bragg-Brentano, tanto o tubo de raios X quanto o detector formam, individualmente, um ângulo θ com o plano horizontal que contém a amostra. Durante a varredura de difração, o valor desse ângulo θ é sistematicamente ajustado dentro de um intervalo pré-determinado. Este ajuste dinâmico do ângulo permite mapear as intensidades dos feixes difratados em diferentes orientações cristalográficas, o que é interessante para uma maior precisão da estrutura cristalina dos materiais estudados [64].

Figura 25 - Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X.



Fonte: Adaptado de [28].

Apêndice B – Espectroscopia Raman

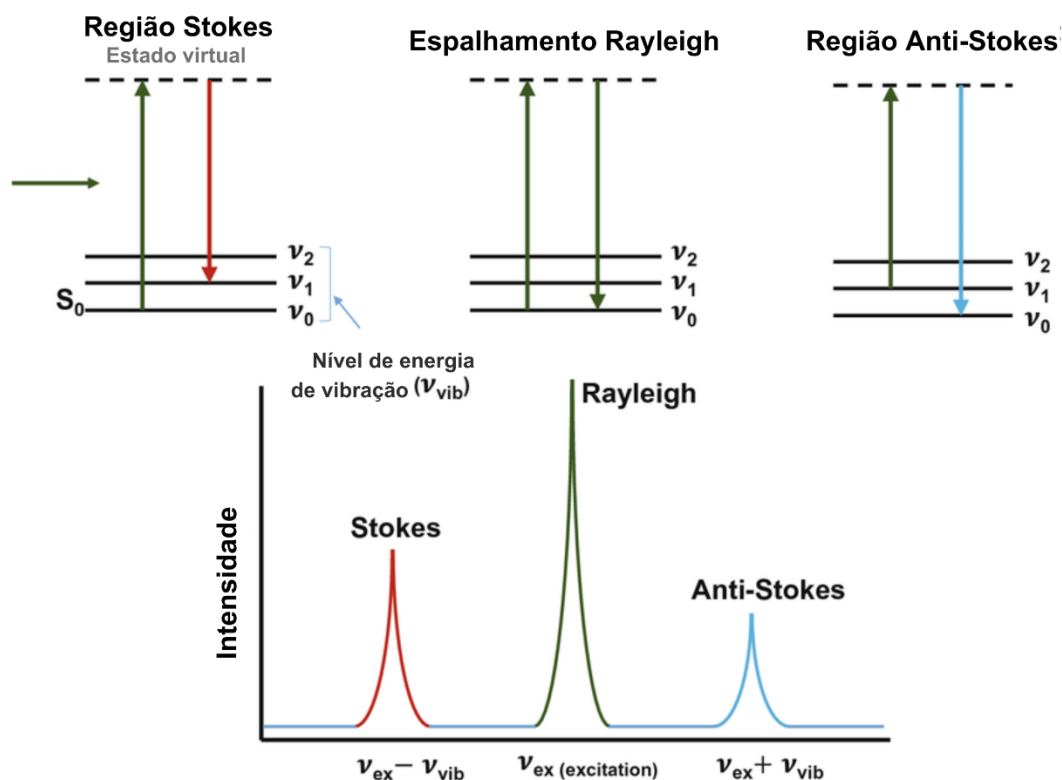
A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento que se fundamenta no efeito Raman, um fenômeno descoberto e descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O artigo em que Raman detalha esse efeito foi publicado na revista *Nature* em 1928 [66], e sua contribuição pioneira à física foi reconhecida com o Prêmio Nobel de Física em 1930. Um espectrômetro Raman é um instrumento analítico utilizado para identificar moléculas e caracterizar materiais com base em suas interações vibracionais, rotacionais e outras baixas frequências [67].

Seu princípio de funcionamento baseia-se na dispersão inelástica da luz, conhecida como efeito Raman, onde uma pequena fração da luz incidente interage com as moléculas do material, resultando em uma mudança na energia dos fótons dispersos [66]. Ou seja, o espalhamento ocorre através da interação dos átomos de uma amostra com uma luz monocromática eletromagnética, no qual os fótons incidentes interagem com as moléculas, promovendo uma excitação que leva as moléculas, inicialmente no estado vibracional fundamental, a um estado virtual (intermediário) [68]. Em seguida, essas moléculas retornam rapidamente ao seu estado fundamental, podendo ocorrer a dispersão dos fótons de três formas distintas (ver figura 26): espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (região Stokes) e espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

O fenômeno conhecido como espalhamento elástico ou Rayleigh [69] acontece quando o feixe de luz monocromática, como o de um laser, incide sobre um material, nesse caso, a grande maioria dos fótons retorna ao seu caminho original sem alteração. No entanto, uma fração menor da luz interage de forma mais profunda com as moléculas do material, resultando em um espalhamento inelástico, onde a luz emerge transformada. Essa transformação, capturada nas regiões Stokes e anti-Stokes, revela o ganho ou a perda de energia vibracional das moléculas, traçando um mapa detalhado das ligações e interações atômicas que compõem o material. Na região Stokes, os fótons doam parte de sua energia às moléculas, descendo à frequência mais baixa. Na região anti-Stokes, em contrapartida, os fótons absorvem energia vibracional das moléculas, elevando-se a frequências mais altas.

Este delicado jogo de energias, invisível a olho nu, é o que confere à espectroscopia Raman sua capacidade de acessar a estrutura oculta dos materiais [69].

Figura 26 – Esquematisação do Espalhamento Rayleigh, espalhamento Stokes Raman e anti-Stokes Raman.



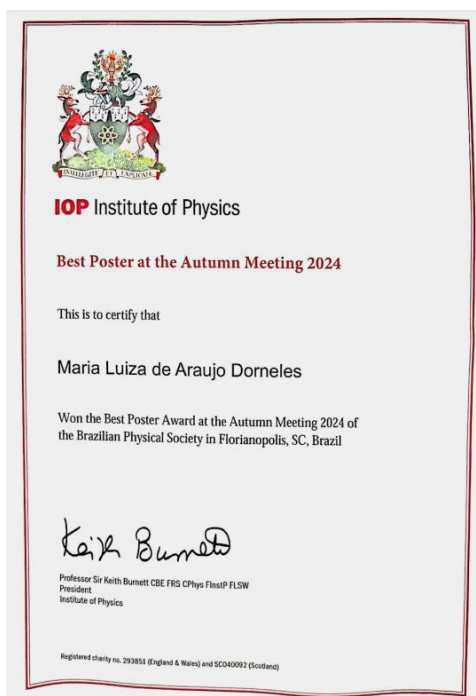
Fonte: Adaptada e traduzida de [69]

O espectrômetro consiste em três componentes principais: uma fonte de luz (geralmente um laser), que fornece luz monocromática intensa; uma amostra, sobre a qual o feixe de laser é dirigido; e um sistema de detecção, que coleta e analisa a luz espalhada. O espectro resultante é uma representação gráfica da intensidade da luz dispersa em função da mudança de frequência, e pode ser usado para identificar compostos químicos e suas concentrações, bem como para estudar a estrutura cristalina e as interações moleculares.

A técnica Raman é amplamente utilizada em várias áreas, incluindo a caracterização de materiais semicondutores, a análise de fármacos e polímeros, e o estudo de materiais geológicos e biológicos [25,68,70,71]. Sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a composição química e a estrutura molecular sem a necessidade de preparação extensiva da amostra, e sua aplicabilidade a materiais em diferentes estados físicos (sólido, líquido, gasoso), tornam a espectroscopia Raman uma ferramenta valiosa em pesquisa e desenvolvimento de materiais avançados. Além disso, por ser uma técnica não destrutiva, ela é especialmente útil em aplicações como a análise forense [71], onde a preservação da integridade da amostra é crucial.

Apêndice C – Prêmios

Este trabalho foi apresentado no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (EOSBF 2024) e foi duplamente laureado, refletindo a profundidade e a originalidade de suas contribuições para a física. O estudo recebeu dois prêmios: o de melhor trabalho na categoria de Ciência de Materiais e o de melhor pôster do evento geral. Essas distinções atestam o impacto científico e a qualidade técnica da pesquisa, destacando sua contribuição significativa para o campo da ciência dos materiais.



Referências

- [1] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- [2] M. Humphries, *Rare earth elements: the global supply chain*, Diane Publishing, 2010.
- [3] J.V.B. Moura, E.A.O. Melo, C.L. Lima, P.T.C. Freire, Photocatalytic activity of molybdates: a technological prospecting, *Revista Gestão Inovação e Tecnologias* 10 (2020). <https://doi.org/10.7198/geintec.v10i1.1314>.
- [4] V.V. Atuchin, A.S. Aleksandrovsky, M.S. Molokeev, A.S. Krylov, A.S. Oreshonkov, D. Zhou, Structural and spectroscopic properties of self-activated monoclinic molybdate $\text{BaSm}_2(\text{MoO}_4)_4$, *J Alloys Compd* 729 (2017) 843–849. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.259>.
- [5] J. Victor Barbosa Moura, A. Amison Gomes de Souza, P. de Tarso Cavalcante Freire, C. da Luz Lima, T. Mielle Brito Ferreira Oliveira, Blue-light-excited $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals for photoelectrochemical water splitting, *Int J Appl Ceram Technol* 18 (2021) 615–621. <https://doi.org/10.1111/ijac.13697>.
- [6] G.M. Martins, P.O. Coelho, K.P.F. Siqueira, R.L. Moreira, A. Dias, Investigation of Polymorphism and Vibrational Properties of MnMoO_4 Microcrystals Prepared by a Hydrothermal Process, *Cryst Growth Des* 18 (2018) 2474–2485. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00102>.
- [7] X. Cheng, Y. Ren, J. Shang, Y. Song, Contrasting Structural Stabilities and New Pressure-Induced Polymorphic Transitions of Scheelite- and Zircon-Type ZrGeO_4 , *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 723–730. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10916>.
- [8] A.K. Munirathnappa, S.K. Maurya, K. Kumar, J. Hester, R. Kumar, S.M. Shivaprasad, N.G. Sundaram, Polymorphism in $\text{LiDy}(\text{WO}_4)_2$: Phase tunable synthesis, neutron diffraction, and symmetry-driven upconversion red emission, *Mater Today Chem* 30 (2023) 101501. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101501>.
- [9] J. Pellicer-Porres, A.B. Garg, D. Vázquez-Socorro, D. Martínez-García, C. Popescu, D. Errandonea, Stability of the fergusonite phase in GdNbO_4 by high pressure XRD and Raman experiments, *J Solid State Chem* 251 (2017) 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.019>.

- [10] O.N. Kondrat'eva, G.E. Nikiforova, A.V. Tyurin, A.V. Khoroshilov, V.M. Gurevich, K.S. Gavrichev, Thermodynamic properties of, and fergusonite-to-scheelite phase transition in, gadolinium orthoniobate GdNbO_4 ceramics, *J Alloys Compd* 779 (2019) 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.272>.
- [11] V. Panchal, N. Garg, H.K. Poswal, D. Errandonea, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, E. Cavalli, High-pressure behavior of CaMoO_4 , *Phys Rev Mater* 1 (2017) 043605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.043605>.
- [12] H. Ren, H. Li, Y. Zou, H. Deng, Z. Peng, T. Ma, S. Ding, Growth and properties of Pr^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ single crystal: A promising InGaN laser-diode pumped orange-red laser crystal, *J Lumin* 249 (2022) 119034. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119034>.
- [13] W. Bi, Q. Meng, W. Sun, S. Lu, Optical temperature sensing properties of Er^{3+} , Yb^{3+} co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor, *Ceram Int* 43 (2017) 1460–1465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.114>.
- [14] B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu, Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications, *Nat Nanotechnol* 10 (2015) 924–936. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.251>.
- [15] C.-F. Chan, M.-K. Tsang, H. Li, R. Lan, F.L. Chadbourne, W.-L. Chan, G.-L. Law, S.L. Cobb, J. Hao, W.-T. Wong, K.-L. Wong, Bifunctional up-converting lanthanide nanoparticles for selective in vitro imaging and inhibition of cyclin D as anti-cancer agents, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 84–91. <https://doi.org/10.1039/C3TB21034K>.
- [16] J. Shen, L. Zhao, G. Han, Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy, *Adv Drug Deliv Rev* 65 (2013) 744–755. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.05.007>.
- [17] X. Yang, Z. Fu, Y. Yang, C. Zhang, Z. Wu, T. Sheng, Optical Temperature Sensing Behavior of High-Efficiency Upconversion: Er^{3+} – Yb^{3+} Co-Doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ Phosphor, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015) 2595–2600. <https://doi.org/10.1111/jace.13624>.
- [18] L. Zhang, H. Zhong, X. Li, L. Cheng, L. Yao, J. Sun, J. Zhang, R. Hua, B. Chen, Solid state reaction synthesis and photoluminescence properties of Dy^{3+} doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor, *Ceram Int* 38 (2012) 4737–4743. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.059>.
- [19] J. Liao, D. Zhou, H. You, H. Wen, Q. Zhou, B. Yang, Hydrothermal synthesis and photoluminescence of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ novel green phosphor, *Optik (Stuttg)* 124 (2013) 1362–1365. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.03.046>.

- [20] B. Yan, J. Wu, Facile composite synthesis and photoluminescence of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) submicrometer phosphors, *J Mater Res* 24 (2009) 32–38. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0035>.
- [21] Y. Zhai, W. Zhang, X. Zhao, S. Yang, Q. Sun, D. Deng, J. Wang, Well-defined octahedral Sm^{3+} , Dy^{3+} doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: facile hydrothermal synthesis and luminescence properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 17726–17734. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7711-y>.
- [22] C. Chen, X. Zhao, J. Du, F. Zhang, C. Zhang, Y. Liu, W. Wang, G. Jia, Synthesis, formation process, and luminescence properties of well-defined $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ hollow spheres, *Solid State Sci* 91 (2019) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.008>.
- [23] A. Li, D. Xu, H. Lin, S. Yang, Y. Shao, Y. Zhang, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ nanocrystals with diverse morphologies: controlled synthesis, growth mechanism, photoluminescence and thermometric properties, *Sci Rep* 6 (2016) 31366. <https://doi.org/10.1038/srep31366>.
- [24] G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, E.A. Zagorul'ko, N.B. Bolotina, V.B. Rybakov, A.A. Brykovskiy, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, Structural perfection of $(\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{MoO}_4:\text{Yb}$ laser crystals, *Acta Mater* 87 (2015) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.043>.
- [25] S.P.S. Porto, J.F. Scott, Raman Spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and SrMoO_4 , *Physical Review* 157 (1967) 716–719. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.716>.
- [26] C. Colón, A. Alonso-Medina, F. Fernández, R. Sáez-Puche, V. Volkov, C. Cascales, C. Zaldo, Correlation between Polymorphism and Optical Bandwidths in $\text{AgNd}(\text{WO}_4)_2$, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 6635–6643. <https://doi.org/10.1021/cm051789l>.
- [27] G. da Silva, K. Iha, Polimorfismo: caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina, *Journal of Aerospace Technology and Management* 2 (2010) 331–338. <https://doi.org/10.5028/jatm.2010.02038310>.
- [28] CALLISTER W. D., D. RETHWISCH, *Ciência e Engenharia de Materiais - Um Introdução*, 7ª, Rio de Janeiro, 2020.
- [29] Lawrence H. Van Vlack, Luiz Paulo Camargo Ferrao, *Princípios de ciência dos materiais*, 1ª, 1970.
- [30] L. Deffet, *Répertoire des composés organiques polymorphes*, Editions Desoer, 1942.
- [31] L.H. da S. Lacerda, M.A. San-Miguel, Unraveling the MnMoO_4 polymorphism: a comprehensive DFT investigation of α , β , and ω phases, *J Mater Sci* 57 (2022) 10179–10196. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07277-7>.

- [32] F. Wöhler, J. von Liebig, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Ann. Pharm. 3 (1832).
- [33] A.G. Shtukenberg, R. Drori, E. V. Sturm, N. Vidavsky, A. Haddad, J. Zheng, L.A. Estroff, H. Weissman, S.G. Wolf, E. Shimoni, C. Li, N. Fella, E. Efrati, B. Kahr, Crystals of Benzamide, the First Polymorphous Molecular Compound, Are Helicoidal, Angewandte Chemie International Edition 59 (2020) 14593–14601. <https://doi.org/10.1002/anie.202005738>.
- [34] P. Delhaès, J.P. Issi, S. Bonnamy, P. Launois, Polymorphism and Structure of Carbons, in: 2006: pp. 1–47. https://doi.org/10.1007/3-540-37586-4_1.
- [35] C.-S. Yoo, Chemistry under extreme conditions: Pressure evolution of chemical bonding and structure in dense solids, Matter and Radiation at Extremes 5 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5127897>.
- [36] M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates, Prog Mater Sci 57 (2012) 1335–1381. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.01.001>.
- [37] M. Wang, C. Wang, J. Wang, L. Lu, X. Gong, X. Tang, F. Zhang, J. You, Temperature-Dependent Raman Spectroscopic Study of the Double Molybdate $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$, Materials 13 (2020) 5453. <https://doi.org/10.3390/ma13235453>.
- [38] P.V. and K.L.P. and K.R.F. Klevtsov, Synthesis and polymorphism of crystals of rubidium-lanthanum tungstate $\text{RbLa}(\text{WO}_4)_4$, Sov. Phys. - Crystallogr. (Engl. Transl.) 21 (1976).
- [39] T. Hasegawa, S.W. Kim, Y. Abe, M. Muto, M. Watanabe, T. Kaneko, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, Determination of the crystal structure and photoluminescence properties of $\text{NaEu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ phosphor synthesized by a water-assisted low-temperature synthesis technique, RSC Adv 7 (2017) 25089–25094. <https://doi.org/10.1039/C7RA01832K>.
- [40] P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $\text{M}+\text{R}_3+(\text{EO}_4)_2$, (1977).
- [41] T. Pier, T. Jüstel, Application of Eu(III) activated tungstates in solid state lighting, Optical Materials: X 22 (2024) 100299. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100299>.
- [42] J.V.B. Moura, C. Luz-Lima, G.S. Pinheiro, P.T.C. Freire, Temperature-induced isostructural phase transition on $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ system: A Raman scattering study, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 208 (2019) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.10.017>.

- [43] D. V. Deyneko, I. V. Nikiforov, D.A. Spassky, P.S. Berdonosov, P.B. Dzhevakov, B.I. Lazoryak, Sr₈MSm₁-Eu (PO₄)₇ phosphors derived by different synthesis routes: Solid state, sol-gel and hydrothermal, the comparison of properties, *J Alloys Compd* 887 (2021) 161340. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161340>.
- [44] E. Kim, J.-Y. Kim, M.-K. Kwon, Synthesis of MoS₂ Using Chemical Vapor Deposition and Conventional Hydrothermal Methods: Applications to Respiration Sensing, *Applied Sciences* 13 (2023) 6084. <https://doi.org/10.3390/app13106084>.
- [45] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev, E. Kianfar, Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application, *Advances in Materials Science and Engineering* 2021 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.
- [46] Bruker AXS, TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. - User's Manual, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [47] M. Wojdyr, Fityk: a general-purpose peak fitting program, *J Appl Crystallogr* 43 (2010) 1126–1128. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- [48] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J Appl Crystallogr* 41 (2008) 653–658. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>.
- [49] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 10 (1981) 253–290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.
- [50] M. Tillard, D. Granier, L. Daenens, C. Reibel, P. Armand, Crystal structure, Raman characterization, and magnetic properties of the hydrate RbYb(MoO₄)₂·H₂O, *J Solid State Chem* 309 (2022) 122953. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122953>.
- [51] M. and Z.W. Zapart, A review of phase transitions in RbIn-molybdate, *Nukleonika* 58 (2013) 365–370.
- [52] G.M. Kuz'micheva, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.B. Rybakov, E.V. Zharikov, Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals Er, Ce:NaLa(MoO₄)₂ and Yb:NaGd(WO₄)₂, *J Cryst Growth* 275 (2005) e1835–e1842. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.257>.
- [53] D. Saha, R. Ranjan, D. Swain, C. Narayana, T.N. Guru Row, An unusual temperature induced isostructural phase transition in a scheelite, Li_{0.5}Ce_{0.5}MoO₄, *Dalton Transactions* 42 (2013) 7672. <https://doi.org/10.1039/c3dt33033h>.

- [54] K.D. Singh Mudher, M. Keskar, K. Krishnan, V. Venugopal, Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, *J Alloys Compd* 396 (2005) 275–279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.024>.
- [55] R. Krishnan, H.C. Swart, Low temperature mechano-chemical synthesis of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Eu}^{3+}$ nanophosphors: Cathodoluminescence properties, *Mater Lett* 285 (2021) 129055. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129055>.
- [56] F. Font, T.G. Myers, Spherically symmetric nanoparticle melting with a variable phase change temperature, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 2086. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2086-3>.
- [57] A.G.C. Sales, B.R.S. Ibiapina, G.S. Sales, J.F. Cruz-Filho, A.E.B. Lima, G.L. da Paz, R.R.P. Garcia, A. Correa, B.C. Viana, G.O.M. Gusmão, C.C. Santos, G.E. Luz Jr, Heat treatment influence on structural and optical properties of NiWO_4 crystals, *J Solid State Chem* 318 (2023) 123773. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123773>.
- [58] S.D. Ramarao, C. Thirnal, V.R.K. Murthy, Isostructural phase transition (IPT) in CaMoO_4 with Scheelite structure, *Ceram Int* 48 (2022) 14987–14992. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.229>.
- [59] A. Jayaraman, S.Y. Wang, S.K. Sharma, Pressure-induced amorphization in $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$; A high pressure Raman and IR absorption study, *Solid State Commun* 93 (1995) 885–890. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)00896-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)00896-5).
- [60] E. Antic-Fidancev, C. Cascales, M. Lemaître-Blaise, P. Porcher, Optical properties of rare earth sodium double molybdates $\text{Na}_5\text{RE}(\text{MoO}_4)_4$, RE $\square$ Pr, Nd, Eu, *J Alloys Compd* 207–208 (1994) 178–181. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90201-1).
- [61] W. K. Röntgen, Ueber eine Neue Art von Strahlen, *Sitzber Phys* (1895) 132–142.
- [62] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed, Person Education Limited, 2001.
- [63] R. Guinebretière, *X ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE Ltd, London, 2007.
- [64] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5ed ed., Editora Guanabara Dois, 1979.
- [65] EISBERG, *Fundamentos da Física Moderna*, Editora Guanabara Dois, 1979.
- [66] C. V. RAMAN, K.S. KRISHNAN, A New Type of Secondary Radiation, *Nature* 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [67] I.R. Lewis, H. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, CRC Press, 2001. <https://doi.org/10.1201/9781420029253>.

- [68] Derek A. Long, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:92069227> (2001).
- [69] Y.C. Cho, S. Il Ahn, Fabricating a Raman spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power, *Sci Rep* 10 (2020) 11692. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68650-7>.
- [70] D.K. Muirhead, L. Kedar, A. Schito, S. Corrado, C.E. Bond, C. Romano, Raman Spectral Shifts in Naturally Faulted Rocks, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 22 (2021). <https://doi.org/10.1029/2021GC009923>.
- [71] K.C. Doty, I.K. Lednev, Raman spectroscopy for forensic purposes: Recent applications for serology and gunshot residue analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 103 (2018) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.003>.