

Universidade Federal do Ceará

Pós-graduação em Física

**Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com Fe
usando difração de raios-X de n-feixes.**

Aluna: Juliana Marcela Abraão de Almeida

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Fortaleza-Ceará

Setembro - 2007

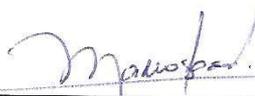
JULIANA MARCELA ABRAÃO DE ALMEIDA

Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com Fe usando difração de raios-X de N-feixes.

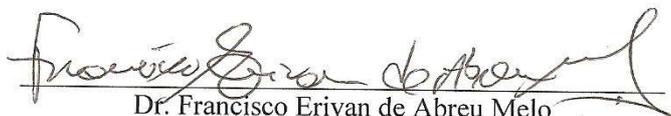
Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Aprovada em 21 / 09 / 2007

BANCA EXAMINADORA



Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará



Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo
Universidade Federal do Ceará



Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
Universidade Federal do Ceará



Dr. Lisandro Pavie Cardoso
Universidade Estadual de Campinas



Dra. Vera Lúcia Mazzocchi
IPEN/SP

Dedico:

*À minha querida e admirável mãe, Ildonete,
que sempre soube estar ao meu lado em todos os momentos
que precisei da sua força inigualável.*

Amo-te demais.

"Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo..."

(Fernando Pessoa)

"Não quero brigar com o mundo, mas se um dia isso acontecer, quero ter forças suficientes para mostrar a ele que o amor existe. Que ele é superior ao ódio e ao rancor, e que não existe vitória sem humildade e paz.

Quero poder acreditar que mesmo se hoje eu fracassar, amanhã será outro dia, e se eu não desistir dos meus sonhos e propósitos, talvez obterei êxito e serei plenamente feliz. Que eu nunca deixe minha esperança ser abalada por palavras pessimistas. Quero, um dia, poder dizer às pessoas que nada foi em vão, que o amor existe, que vale a pena se doar as amizades e as pessoas, que a vida é bela sim, e que eu sempre dei o melhor de mim..." E QUE VALEU A PENA!!!

(Mário Quintana)

Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na estação D12A - XRD1 com projetos (4242 - 2005, 4784 - 2006, 5757 - 2007) e no Laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, com auxílio financeiro do CNPq, processo (308346/2004-1).

SUMÁRIO

Sumário	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xiv
Agradecimentos	xv
Resumo	xviii
Abstract	xix
1. Introdução	1
<u>1.1.</u> Aminoácidos	2
<u>1.2.</u> Piezeletricidade	7
<u>1.2.1.</u> Determinação dos coeficientes por Difração Múltipla de raios-X	10
<u>1.3.</u> Topografia de difração de raios-X	11
<u>1.3.1.</u> O principio do método	12
<u>1.3.2.</u> Técnicas de Topografia	13
<u>1.4.</u> Objetivos	17
2. Teoria	19

<u>2.1.</u> O efeito piezométrico inverso	20
<u>2.2.</u> Deformações induzidas por um campo elétrico externo	23
<u>2.2.1.</u> Análise para classe 2	26
<u>2.2.2.</u> Relações entre deformações induzidas, campo elétrico e coeficientes piezométricos	29
<u>2.3.</u> Difração de raios-X.	33
<u>2.3.1.</u> Método Rietveld.	36
<u>2.3.2.</u> Teoria cinemática e dinâmica da difração de raios-X	41
<u>2.3.3.</u> Teoria de extinção.	41
<u>2.3.4.</u> Modelo de cristal mosaico.	44
<u>2.4.</u> Difração múltipla de raios-X	45
<u>2.5.</u> Radiação Síncrotron e suas vantagens na DM	53
<u>2.6.</u> Posição dos picos de difração múltipla em um diagrama <i>Renninger</i>	55
<u>2.6.1</u> Posição do pico de difração múltipla para L-arginina HCl.H ₂ O : Fe (5%)	61
<u>2.7.</u> Topografia em condição de difração múltipla	63
<u>3.</u> Experimental	65
<u>3.1.</u> Amostras	65
<u>3.1.1.</u> Crescimento do cristal de L-arginina.HCl.H ₂ O pura e dopada com Fe.	65
<u>3.1.2.</u> Foto das salas de crescimento de cristais	66
<u>3.1.3.</u> Fotos dos cristais	67
<u>3.2.</u> Dados estruturais da L-arginina.HCl.H ₂ O	67
<u>3.3.</u> Caracterização da L-arginina.HCl.H ₂ O e L-arginina.HCl.H ₂ O : Fe (5%) por difratometria de raios-x em amostras policristalinas	70
<u>3.4.</u> Orientação, corte e polimento	71
<u>3.5.</u> Medidas de difração múltipla com radiação síncrotron	72
<u>3.6.</u> Aplicação do campo elétrico	74
<u>3.7.</u> Medidas de topografia de raios-x sob condição de difração múltipla	75

<u>4.</u>Resultados e Discussões	77
<u>4.1.</u> Refinamento Rietveld	77
<u>4.2.</u> EPR da amostra de L-arginina.HCl.H₂O : Fe³⁺	81
<u>4.3.</u> Análise Termogravimétrica (TG) da L-arginina.HCl.H₂O e L-arginina.HCl.H₂O : Fe	83
<u>4.4.</u> Coeficientes piezelétricos da L-arginina.HCl.H₂O : Fe	86
<u>4.5.</u> Resultados da topografia em condição de difração múltipla	98
<u>4.6.</u> Resultados referentes aos casos especiais da difração múltipla.	107
<u>5.</u>Conclusões	120
Extensões deste trabalho para o futuro	122
Referências	123

Lista de Figuras

1.1	Componente básico de todo aminoácido.	3
1.2	(A) Câmera de Laue utilizada para orientar cristais. (B) Típico padrão de Laue.	12
1.3	Princípio da topografia de Berg-Barret; F: fonte; Filme fotográfico; Cristal; A': Imagem da área imperfeita A	14
1.4	Princípio da topografia de transmissão. Cristal e filme fotográfico movimentados simultaneamente.	16
1.5	Princípio da topografia de duplo - cristal. Arranjo do cristal; F: foco; Cristal 1: cristal de referência; Cristal 2: cristal em estudo; Filme fotográfico; A': imagem da região A.	17
2.1	Efeito da tensão em dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer no interior do cristal. θ é o ângulo entre eles.	24
2.2	Lei de Bragg: Diferença de caminho deve ser número inteiro de comprimento de onda λ .	34
2.3	Representação da difração de raios-X no espaço recíproco (caso de difração de dois feixes).	35
2.4:	Extinção primária.	43
2.5:	Extinção secundária.	43
2.6	Modelo cristal mosaico.	44
2.7	Representação da difração de raios-X no espaço real (caso de dois e três feixes).	46
2.8	Representação da difração de raios-X no espaço recíproco (caso de três feixes).	47

2.9 Varredura <i>Renninger</i> com reflexão primária (500) para L-arginina.HCl.H ₂ O exibindo o espelho de simetria $\phi = 180^\circ$. Resultado obtido no Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp.	49
2.10 Varredura <i>Renninger</i> da reflexão primária (400) para L-arginina.HCl.H ₂ O exibindo o espelho de simetria $\phi = 180^\circ$. Resultado obtido no Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp.	50
2.11 Representação de um caso de três feixes do fenômeno de difração múltipla. A lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos, neste exemplo, 01 e 02. Os planos 21 representam os planos de acoplamento.	52
2.12 Mapa das linhas de luz, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.	55
2.13 a) Representação da difração múltipla de raios-X para o caso de três feixes. b) Esquema mostrando as componentes dos vetores \vec{H} e \vec{K}_0 perpendiculares ao vetor \vec{H}_0 .	56
2.14 Representação do esquema do caso de três feixes e a posição do filme fotográfico.	64
3.1 Sala de crescimento de cristais da Universidade Federal do Ceará	66
3.2 Cristais de L-arginina.HCl e L-arginina.HCl : Fe (5%) utilizados no experimento.	67
3.3 Estrutura da L-arginina HCl	68
3.4 (a) Estrutura linear e (b) Estrutura tridimensional da L-arginina.	69
3.5 Equipamento X'Pert MRD instalado no Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp.	70
3.6 (a): Goniômetro de quatro eixos. (b): Localização dos eixos utilizados no experimento usado na estação XRD1 do LNLS.	73
3.7 Esquema para a aplicação de campo elétrico.	75

3.8 Ampliador fotográfico (magnifax-meopta).	78
4.1 Padrão de DRX com seu respectivo refinamento Rietveld para o cristal de L-arginina HCl.H ₂ O.	78
4.2 Padrão de DRX com seu respectivo refinamento Rietveld para o cristal de L-arginina HCl.H ₂ O : Fe (5%).	79
4.3 Medida de EPR realizada na amostra de L-arginina.HCl.H ₂ O dopada com Fe.	82
4.4 (a) TG da L-A.HCl.H ₂ O e L-A.HCl.H ₂ O : Fe e (b) Diferencial termogravimétrica da L-A.HCl.H ₂ O e L-A.HCl.H ₂ O : Fe.	84
4.5 Varredura Reninger (500) da L-arginina.HCl.H ₂ O : Fe (5%), próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi = 0$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.	88
4.6 Varredura Reninger (500) da L-arginina.HCl.H ₂ O : Fe (5%), próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi = 90^\circ$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.	89
4.7 Mudança na posição do pico para a reflexão secundária (114) da L-arginina.HCl.H ₂ O :Fe em função do campo aplicado.	90
4.8 Coeficiente piezelétrico d_{22} obtido a partir da deformação no parâmetro de rede b em função do campo elétrico aplicado.	91
4.9 Coeficiente piezelétrico d_{23} obtido a partir da deformação no parâmetro de rede c em função do campo elétrico aplicado.	92
4.10 Coeficiente piezelétrico d_{21} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado.	93
4.11 Coeficiente piezelétrico d_{25} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado.	94

4.12	Curvas de rocking (500) da L-arginina.HCl.H ₂ O :Fe em função do campo aplicado, mostrando a variação angular na posição do pico.	95
4.13	Coefficiente piezelétrico d_{21} obtido a partir da deformação no parâmetro de rede a em função do campo elétrico aplicado.	96
4.14	Diagrama indexado de difração múltipla para L-arginina.HCl.H ₂ O (mesa), próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi = 0$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.	
(*)	Pico escolhido para topografia.	102
4.15	Curva de “Rocking”, mostrando a perfeição cristalina. Reflexão (500).	103
4.16	<i>Renninger scan</i> , pico secundário (621).	103
4.17	(a) Imagens topográficas de raios-X da reflexão primária para diversas posições em ω ; (b) topografia da reflexão primária para diversas posições em ϕ ; (c) topografia da reflexão secundária para diversas posições em ω ; (d) topografia da reflexão secundária para diversas posições em ϕ .	104
4.18	Topografias da exposição primária para ϕ e secundária para ω .	105
4.19	Ilustração das condições da topografia de raios-X para a amostra de LAHCL.H ₂ O com relação ao plano primário, secundário e acoplamento.	106
4.20	Mapeamento $\omega:\phi$ do pico (000)(500)(621) do cristal de L-AHCL.H ₂ O, utilizando o modelo de cristal quase perfeito.	107
4.21	Varredura <i>Renninger</i> no cristal de L-AHCL.H ₂ O, com primária (500).	109
4.22	Cristal de L-arginina.HCl.H ₂ O apresentando 2 regiões distintas.	110
4.23	Varredura <i>Renninger</i> em torno do espelho (0°), evidenciando os picos em estudo.	111
4.24	Curvas de Rocking para L-arginina.HCl (500) na região 1 e região 2.	112

4.25 Alguns picos da VR com primária (500), comparando o pico (-3-25) na região 1 e região 2.	113
4.26 Comparação entre os mapeamentos $\pi:\phi$ do pico (000) (500) (-3-25) na região 1 (a) e região 2 (b).	114
4.27 Varredura <i>Renninger</i> para a reflexão (800), mostrando o espelho de simetria $\phi=0^\circ$.	115
4.28 Curvas Rocking para L-arginina.HCl (800) sem campo elétrico e após aplicação do campo elétrico.	116
4.29 Efeito visível do campo elétrico no pico BSD (420).	117
4.30 Mapeamento do pico BSD (420) antes (a) e após (b) a aplicação do campo elétrico.	119

Lista de Tabelas

<u>Tabela 1.1:</u> 20 Aminoácidos.	4
<u>Tabela 1.2:</u> Sais de L-arginina com os seus respectivos grupo espacial, número de fórmula por célula unitária (Z), parâmetro de rede (a,b e c) e volume da célula unitária [MONACO et al., 1987].	6
<u>Tabela 2.1:</u> Funções perfil.	39
<u>Tabela 3.1:</u> Características dos cristais de L-arginina HCl [DOW et al., 1970].	69
<u>Tabela 3.2:</u> Característica da estação XRD-1.	74
<u>Tabela 4.1:</u> Posições atômicas obtidas com o Método Rietveld para o cristal puro (p) e dopado (d).	80
<u>Tabela 4.2:</u> Valores extraídos do refinamento Rietveld para as duas amostras.	81
<u>Tabela 4.3:</u> Coeficientes da L-arginina.HCl.H ₂ O [ALMEIDA et al., 2003, ALMEIDA et al., 2006] e L-arginina-HCl.H ₂ O : Fe.	98

Agradecimentos

Ao professor José Marcos Sasaki pelo incentivo durante o desenvolvimento e elaboração deste trabalho. Agradeço em especial suas palavras visando meu crescimento profissional.

Ao professor Lisandro Pavie Cardoso pela receptividade no grupo do Laboratório de Difração de raios-X, no Instituto de Física da Unicamp, no período do doutorado sanduíche no país em 2005.

Aos amigos do Laboratório de raios-X da Universidade Federal do Ceará, Angela, Erandir, Vana, Thiago, Daniel, pela amizade e pelos momentos de confraternização que adoçam nossas vidas e fortificam nossos laços.

Como diz Vinícius de Moraes: “A gente não faz amigos, reconhece-os.” Foi assim com as minhas grandes amigas Mylene, Isabel e Mayara, não existe tempo nem distância, e sim uma sincera e grande amizade.

Muitas são as pessoas que passam pelo nosso caminho no decorrer de nossas vidas. Algumas simplesmente passam, outras deixam suas marcas boas ou não. Existem ainda aquelas que nos cativam de tal forma que passam a fazer parte de nossas histórias estejam perto ou longe. Assim é meu amigo Pedro Camelo.

A todos os meus colegas que iniciaram essa longa caminhada comigo e que jamais vou esquecer cada momento, de estudo, confraternizações, brincadeiras, assim são: Adefran, Makarius, Mara, Flávio, Lyngnys, Mylene, Ezio, André, Daniel e Felipe, agradeço a todos a amizade e cordialidade que me dedicaram.

Aos que chegaram para fazer parte dessa história: Marcus, Maxwell, Girão, Glendo, Cláudio, Mário, Lazaro, Pedro, Waldeci, Wagner, Aparecida e Euzenil.

A todos os professores do Departamento de Física da UFC, que contribuíram na minha formação acadêmica, em especial ao professor Ramos que tenho grande admiração, aos professores Erivan, Cleuton, Antônio Siqueira, Renan, Newton Teófilo, Carlos Alberto, Evangelista, Luciano, Raimundo e Uriel.

A todos os funcionários do Departamento de Física da UFC, especialmente a Rejane, Creuza e D. Luiza, sempre dispostos a ajudar no que for possível e principalmente pela amizade conquistada.

Agradeço ao meu amigo Alan pela amizade e incansáveis discussões e seu apoio no momento que mais precisava durante as medidas no síncrotron.

Agradeço ao Adenilson do Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp, pela amizade construída e constante ajuda, no período que fiz parte desse grupo.

Ao senhor Alfredo do Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp pela amizade e todo auxílio dentro do laboratório. Obrigada por me ensinar a revelar e ampliar filmes fotográficos, a manusear os equipamentos de raios-x.

Ao Gerivaldo do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) da Unicamp pela medida de EPR.

Aos amigos conquistados no período que estive residindo em Campinas, pelo apoio e por tornarem os meus dias mais agradáveis. Rosana (pela sua simpatia e amizade), Gerivaldo, Sandra, Edvaldo, Alan, Adenilson, Luzeli e Ariana.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelos tempos de feixe cedido, após o envio de projetos e apoio financeiro.

A agência de fomento CNPq pelo apoio financeiro.

Agradecimentos especiais

Só poderia começar agradecendo a Deus que me deu forças para superar cada impasse desta longa caminhada até a conclusão deste trabalho.

À minha mãe, pelo seu amor e apoio incondicional, sem suas palavras jamais teria conseguido chegar até aqui.

À memória do meu pai.

À minha irmã Ana, pelo grande carinho e força durante a realização deste trabalho.

Ao meu namorado Cristiano, pela cumplicidade, sempre incentivando-me, dando ânimo para continuar e me fazendo acreditar que sempre é possível.

Resumo

Neste trabalho usamos a varredura *Renninger* (VR) da difração múltipla de raios-X (DMRX) na determinação dos coeficientes piezelétricos do cristal de L-arginina.HCl.H₂O dopado com :Fe (L-AHCl. H₂O:Fe) através das distorções produzidas na célula unitária do cristal sob a ação de um campo elétrico. A vantagem desta técnica é a possibilidade de obter mais de um coeficiente piezelétrico a partir de um único experimento. Foi verificado um decréscimo nos coeficientes no cristal dopado com Fe ($|d_{22}| = 6,2(7) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$) quando comparado com os coeficientes do cristal puro ($|d_{22}| = 2,2(3) \times 10^{-9} \text{ CN}^{-1}$), devido uma mudança no arranjo dos domínios ferroelétricos, causada pela presença dos íons de Fe³⁺ na estrutura, que dificulta o alinhamento com o campo elétrico.

Utilizando a técnica de DMRX foi também possível obter topografias em um cristal de L-AHCl.H₂O pura crescida por evaporação lenta. As imagens topográficas foram extraídas através de diferentes posições sobre uma reflexão primária e um pico secundário através da curva de *rocking* e VR, respectivamente. Nessas imagens foi possível observar diferentes contrastes tanto para exposições na primária, quanto para secundária. A vantagem em utilizar a topografia em condição de difração múltipla com relação às técnicas convencionais está relacionada à escolha de qualquer plano secundário dentro do cristal para o estudo de defeitos cristalinos.

Uma outra contribuição deste trabalho foi o estudo de picos secundários com maior sensibilidade ao deslocamento do pico (1-74) em função do campo elétrico evidenciado pela presença de um ângulo $\beta' = 35,3^\circ$, observado na VR com primária (500) para o cristal de L-AHCl.H₂O pura.

Abstract

We use Renninger scans (RS) of the X-ray multiple diffraction (XRMD) to determine the piezoelectric coefficients of the Fe-doped L-arginine.HCl.H₂O (L-AHCl.H₂O:Fe) through the distortions produced in the unit cell under the influence of an applied electric field. The advantage of this technique is the possibility to obtain more than one piezoelectric coefficient from a single Renninger scan measurement. It was verified a decreasing in the coefficients of Fe-doped crystal ($|d_{22}| = 6.2(7) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$) when compared to the coefficients of the non doped crystal ($|d_{22}| = 2.2(3) \times 10^{-9} \text{ CN}^{-1}$), due change in the ferroelectrics domains, caused by the presence of the Fe³⁺ ions in the structure that difficult the alignment with the electric field.

It was possible also to obtain topography using XRMD technique, in one non doped L-AHCl.H₂O crystal growth by slow evaporation. The topographies images were obtained under different positions of primary reflection and one secondary peak through *rocking* curve and RS, respectively. In these images were possible to visualize different contrast in both primary and secondary expositions. The advantage in study topography in condition of XRMD compared to conventional techniques is related to choice of any secondary plan inside crystal to study crystalline defects.

Another contribution of this work, it was the study of secondary peaks with greater sensibility to the displacement of the peak (1-74) as function applied electric field evidenced by the presence of the angle $\beta' = 35,3^\circ$, noted in the RS with primary (500) for non doped crystal.

Introdução

Neste capítulo, apresenta-se uma visão geral sobre os princípios básicos que serão utilizados no presente trabalho, que são: os aminoácidos, a piezeletricidade e a difração múltipla de raios-X. O crescente interesse em cristais de aminoácidos é devido as suas boas propriedades ópticas não lineares e por serem constituintes básicos dos seres vivos. A piezeletricidade é um fenômeno conhecido há muito tempo e, materiais com esta propriedade continuam a ser estudados devido as suas várias aplicações tecnológicas. Por fim, difração de raios-X como ferramenta básica, muito empregado na caracterização de amostras cristalinas. Atualmente, existem várias maneiras de se caracterizar materiais, entre elas uma das mais utilizadas é a difração de raios-X de policristais [WARREN, 1990], a topografia de raios-x simples ou com monocromador assimétrico [TANNER, 1976], curvas de “rocking” (varreduras ω) e difração múltipla de raios-X. A difração em policristais é aplicada nos materiais formados pela agregação aleatória de cristalitos, ou seja, amostras policristalinas, as outras técnicas citadas acima estão relacionadas com o estudo de materiais sob a forma de monocristais. Dentre as técnicas citadas, as curvas de “rocking” são essenciais na determinação da perfeição cristalina de materiais monocristalinos [CHANG et al., 1953, GE et al., 2004], em que a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração da curva de “rocking” dá informação direta da perfeição cristalina da amostra analisada, ou seja, quanto menor a FWHM mais perfeito é o monocristal. As curvas de “rocking” também são importantes no estudo de deformações na estrutura cristalina

causadas por agentes externos como campo elétrico e pressão [SEBASTIAN et al., 1992, STAHL et al., 1990]. Além dessas técnicas de difração de raios-X envolvendo apenas 2-feixes, o incidente e o difratado, a difração múltipla de raios-X [RENNINGER et al., 1937] (n-feixes) (DMRX), que será de grande utilidade neste trabalho, está sendo cada vez mais utilizada na caracterização de materiais monocristalinos, por seu grande potencial. A sua grande precisão na medida de ângulo possibilita cálculos mais precisos de parâmetros de rede, aplicado pela primeira vez no cristal de diamante em 1947 [LONSDALE, 1947] e posteriormente em 1966 [ISHERWOOD et al., 1966] no silício e na incorporação de arsênio na rede do germânio, sendo também uma técnica muito útil na detecção de pequenas distorções na rede cristalina, é utilizada no estudo destas deformações causadas por um estímulo externo.

1.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são as menores moléculas formadoras das proteínas, sendo considerados os seus alicerces das proteínas.

Em todas as espécies vivas, as proteínas são constituídas com o mesmo conjunto básico de vinte aminoácidos, onde cada aminoácido é diferente um do outro, embora apresentem alguns componentes comuns. Todos os aminoácidos, como compostos orgânicos que são, possuem um átomo de carbono conhecido como carbono central, denominado carbono alfa. Três das ligações químicas desse carbono estão ocupados por radicais comuns a qualquer aminoácido, como indica a figura 1.1. No caso da primeira ligação é ocupado pelo radical – (NH₂), chamado de amina. Já na segunda ligação é ocupada pelo radical carboxila, representada por (–COOH). A terceira ligação é ocupada por um radical (–H) (hidrogênio).

Todos os aminoácidos são formados por essas três ligações, o que vai diferenciar é a quarta ligação que é representada por R [ARMSTRONG, 1983].

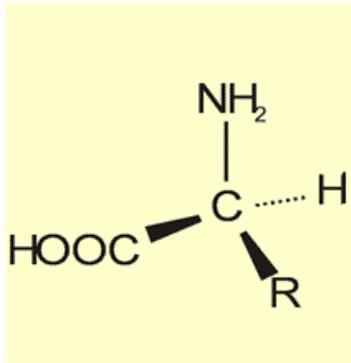


Figura 1.1: Componente básico de todo aminoácido.

A partir da polaridade do radical R, os aminoácidos podem ser classificados em três classes:

- **Aminoácido com radical “R” Apolar:** Geralmente formados exclusivamente por carbono e hidrogênio, são hidrofóbicos. São eles: Alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, triptofano, metionina.
- **Aminoácido com radical “R” Polar Não-Carregado:** Apresenta radical R contendo hidroxilas, sulfidrilas e o grupo amina, são hidrofílicos. São eles: glicina, serina, treonina, cisteína, tirosina, asparagina e glutamina.
- **Aminoácido com radical “R” Polar Carregado:**
Positivamente: diamino e monocarboxílicos: lisina, arginina e histidina.
Negativamente: monoamino e dicarboxílicos: ácido aspártico, ácido glutâmico.

Os aminoácidos podem ser D ou L, depende da posição dos grupamentos funcionais estarem voltados para direita ou para esquerda [ZHANG et al., 2004, DOLAIN et al., 2005]. Os aminoácidos são ainda capazes de desviar o plano de luz polarizada para direita ou para a esquerda, sendo denominada dextrogiro ou dextro-rotatório e levógiro ou levorotatório, respectivamente [DOLAIN et al., 2005, ZHANG et al., 2004].

Na tabela 1.1 são apresentados os radicais das estruturas dos 20 aminoácidos mais comuns.

Tabela 1.1: 20 Aminoácidos

Aminoácidos	Radicais
Alanina	CH ₃
Arginina	NH ₂ C(NH) ₂ (CH ₂) ₃
Asparagina	NH ₂ CO(CH ₂)
Ácido Aspártico	COOH(CH ₂)
Cisteína	SH(CH ₂)
Glutamina	NH ₂ CO(CH ₂) ₂
Ácido Glutâmico	COOH(CH ₂) ₂
Glicina	H
Histidina	(C ₃ N ₂ H ₄) CH ₂
Isoleucina	(CH ₃) ₂ CH ₂ CH
Leucina	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂)
Lisina	NH ₂ (CH ₂) ₄
Metionina	CH ₃ S(CH ₂)

Aminoácidos	Radicais
Triptófano	$(C_6H_4)HNC_2HCH_2$
Tirosina	$(OHC_6H_4)CH_2$
Valina	$(CH_3)_2CH$
Prolina	$3CH_2$
Serina	$OH(CH_2)$
Fenilalanina	$(C_6H_5)(CH_2)$

Os aminoácidos são divididos em *não-essenciais* e *essenciais*. Os *não-essenciais* são aqueles que o organismo é capaz de sintetizar. Os aminoácidos que não sintetizamos, são chamados de *essenciais* e são obtidos através de vegetais ou animais.

A L-arginina.HCl.H₂O (L-AHCl.H₂O) que será estudado nesse trabalho é um aminoácido *semi-essencial*, ou seja, essencial na fase de crescimento e não essencial na fase adulta. Favorece a produção do hormônio de crescimento, aumenta a massa muscular, estimula a produção de insulina [WU & MEININGER, 2002].

Os materiais utilizados em óptica não-lineares (NLO) têm atraído bastante a atenção pelo seu uso em modulador óptico e dispositivo eletro-óptico. Com a descoberta dos cientistas chineses [XU et al., 1983] da L-arginina fosfatada monohidratada (LAP), que tem sido proposto na substituição do KDP (Potássio-Di-hidrogenio Fosfato), material comumente utilizado como conversor de frequência de laser infravermelho, pelas suas características e facilidade de crescimento, além do seu baixo custo. A vantagem dessa substituição do KDP pela LAP é que esse material é quase três vezes mais não – linear que o KDP e mais sensível angularmente. Mônaco et al. [MÔNACO et al., 1987] realizaram

pesquisas cristalográficas e sobre propriedades ópticas não-lineares, na L-arginina fosfatada e em cristais análogos, que podem ser observados na tabela 1.2.

Tabela 1.2: Sais de L-arginina com os seus respectivos grupo espacial, número de fórmula por célula unitária (Z), parâmetro de rede (a,b e c) e volume da célula unitária [MONACO et al., 1987].

Anion	Grupo Espacial	Z	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula (Å ³)
H ₂ PO ₄ H ₂ O Fosfato	P2 ₁	2	a=10,35 b=7,91 c=7,32 β=98°	621
F ⁻ Fluoreto	P2 ₁	2	a=10,244 b=8,498 c=5,453 β=93,46°	474
Cl ⁻ Cloreto	P2 ₁	4	a=5,33 b=9,46 c=20,07 β=90,5°	1011,9
Cl·H ₂ O	P2 ₁	4	a=11,22 b=8,5 c=11,07 β=91°	1056
BrH ₂ O Brometo	P2 ₁	4	a=11,26 b=8,65 c=11,25 β=91,50°	1095
CH ₃ COO ⁻ Acetato	P2 ₁	2	a=9,220 b=5,185 c=13,100 β=109,6°	586
(H ₂ O) ₂ Dihidratado	P2 ₁ ,2 ₁	4	a=5,8 b=11,87 c=15,74	1061,2
ClO ₄ ⁻ Percloroeto	P2 ₁ ,2 ₁ ,2 ₁	4	a=13,854 b=16,573 c=5,083	1167
(H ₂ AsO ₄) ₂ Diarsenato	P2 ₁ ,2 ₁ ,2 ₁	4	a=9,787 b=22,024 c=7,134	1538
BF ₄ ⁻ Tetrafluorato	P2 ₁ ,2 ₁ ,2 ₁	4	a=13,728 b=16,447 c=5,062	1143
OOCCH ₂ CHOHCOOH Malato	P2 ₁	2	a=10,1514 b=12,663 c=5,070 β=100,76°	663

O desenvolvimento de materiais ópticos não-lineares orgânicos levou à compostos potencialmente adequados para a aplicação em telecomunicação óptica, processamento de imagem e dispositivos de armazenamento de dados. Muitos trabalhos vêm sendo realizados com esses cristais de aminoácidos entre eles destacamos o estudo do cristal de L-asparagina monohidratada por Raman nas temperaturas que variam de 300 a 10K e por difração de raios-X confirmando a ocorrência de uma mudança estrutural entre 140 e 150K [MORENO et al, 2004, LIMA et al., 2002].

1.2 - Piezeletricidade

O fenômeno conhecido como “piezeletricidade” foi descoberto há mais de cem anos pelos irmãos Pierre e Jaques Curie. O primeiro trabalho sobre esse assunto foi apresentado em 1880 [CURIE and CURIE, 1880a, CURIE and CURIE, 1880b] e tratava apenas do efeito piezelétrico direto. Logo após em 1881, o efeito piezelétrico inverso foi reportado [LIPPMAN, 1881]. O centenário do descobrimento deste efeito foi comemorado com uma edição especial da revista *Ferroelectrics* [Special Issue on Piezoelectricity, 1982]. Atualmente, pesquisas básicas e aplicações tecnológicas relacionadas a piezeletricidade continuam atraindo a atenção de muitos pesquisadores [LANG, 1990, LANG, 1993], as aplicações práticas do efeito podem ser encontradas em diversas áreas, fazendo uso tanto do efeito direto como do inverso.

Convencionalmente, as técnicas para a medida piezelétrica, como mencionamos acima podem ser classificados em duas categorias: medida direta [REN et al., 1997, DUBOIS et al., 1999, LEUNG et al., 1999] (por exemplo, o método pneumático do

equipamento da pressão, o método de interferometria óptica e etc.) e medida indireta [GÓES et al., 2001] (como o método de ressonância e etc.).

A piezeletricidade é uma das propriedades de cristais, cerâmicas, polímeros e cristais líquidos. Existem várias maneiras de se descrever o efeito, mas talvez, a definição mais comum seja “*um material é considerado piezelétrico se a aplicação de uma tensão mecânica causa o desenvolvimento de um deslocamento elétrico interno*”. Este deslocamento se manifesta como uma polarização elétrica interna ou através do aparecimento de cargas elétricas na superfície do material. Devido à forma na qual a tensão elástica e o deslocamento elétrico se comportam sob uma transformação de coordenadas, as constantes (ou coeficientes) piezelétricas que relacionam estas propriedades físicas, formam um tensor de terceira ordem. O efeito piezelétrico está intimamente relacionado à simetria dos cristais, e é a condição primordial para o seu aparecimento que o material *não apresente centro de simetria*. De todas as classes cristalinas, apenas os centro simétricos não podem apresentar o efeito [NYE, 1957]. Praticamente todas as outras classes exibem algum efeito piezelétrico diferente de zero, embora às vezes este efeito seja muito pequeno.

Assim, quando um cristal está sob a influência de um efeito externo, como uma tensão, tração uniforme, um campo elétrico estático ou de baixa frequência, deformações são produzidas nesse cristal. Essas deformações dependem da simetria do cristal e da direção na qual o efeito é aplicado, enquanto que a magnitude dessas deformações depende do valor da constante piezelétrica correspondente. No caso da aplicação de um campo elétrico, o efeito é bastante conhecido e recebe o nome de Efeito Piezelétrico Inverso.

Em se tratando da determinação das constantes piezelétricas, a grande vantagem do campo elétrico sobre a aplicação de uma tensão externa, está no fato de ser muito mais fácil produzir um campo elétrico uniforme que uma tensão uniforme.

Os métodos de difração de raios-X começaram a ser utilizados na determinação das constantes piezelétricas após Bhalla [BHALLA et al., 1971] ter determinado a deformação elástica induzida em um cristal piezelétrico por um campo elétrico estático. Algum tempo depois, Barsch [BARSCH, 1976] derivou as equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezelétricos a partir de medidas de difração de raios-X. Essas equações relacionam a mudança no ângulo de Bragg em função do campo aplicado, para todas as 20 classes cristalinas que exibem o efeito.

É importante salientar que os métodos tradicionais que utilizam raios-X na determinação das constantes piezelétricas são aqueles que envolvem apenas dois feixes: o incidente e o primário difratado. Tais métodos são os que fazem uso de varreduras ω (ou curva de “rocking”) e varredura $\theta/2\theta$ convencionais. A desvantagem desses métodos é que a determinação de cada constante requer uma amostra orientada e cortada numa direção conveniente para aplicação de campo elétrico. Assim, se o grupo cristalino do material sob estudo for tal que o número de coeficientes piezelétricos independentes seja igual a 10 (como é o caso do grupo pontual m), serão necessárias 10 amostras preparadas em direções apropriadas para a aplicação do campo e medida dos perfis de difração.

Podemos encontrar na literatura, valores típicos dos coeficientes piezelétricos que podem variar entre 10^{-13} CN^{-1} até 10^{-9} CN^{-1} [Landolt-Börnstein, 1984]. Nesta referência, também é possível observar que um único material pode apresentar constantes com diferentes ordens de magnitude, como é o caso do KDP para o qual as constantes variam entre 10^{-13} e 10^{-11} CN^{-1} .

1.2.1 - Determinação dos coeficientes por Difração Múltipla de raios-X

Experiências recentes de DMRX, permitiram o desenvolvimento de um método para a determinação dos coeficientes piezelétricos de cristais orgânicos utilizados em óptica não-linear tais como: mNA (meta-Nitroaniline) [AVANCI et al., 2000] e MBANP [(-)-2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine] [AVANCI et al., 1998] de boa qualidade cristalina, (8 coeficientes), da L-arginina.HCl.H₂O [Almeida et al., 2003, Almeida et al., 2006] (8 coeficientes) e L-histidina.HCl.H₂O [de MENEZES et al., 2007] (3 coeficientes) a partir de varreduras *Renninger*. Possível devido às características de sensibilidade em medir pequenas deformações nos parâmetros de rede, induzidas por um campo elétrico externo e como há mais de um plano em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina.

O fenômeno de difração múltipla ocorre, quando determinados planos irão satisfazer simultaneamente a condição de difração (lei de Bragg) para somente um único feixe incidente. Esta condição é obtida, na geometria desenvolvida por Renninger [RENNINGER, 1937], alinhando-se um plano, chamado de primário, para difratar o feixe incidente e, em seguida, o cristal é rotacionado em torno do eixo normal à esse plano por um ângulo ϕ . Como existe mais de um plano simultaneamente em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina, como foi citado anteriormente. O feixe primário difratado é monitorado durante a rotação e o registro da intensidade em função do ângulo de rotação ϕ é chamado de varredura *Renninger*, exibindo vários picos secundários de difração, com cada um deles carregando informações sobre uma direção no interior do cristal, sendo a posição de cada um desses picos secundários

basicamente uma função dos parâmetros de rede do cristal. outra característica das varreduras *Renninger*, é a presença do espelhos de simetria, cujo número está relacionado à própria simetria do vetor primário, e também à rotação no ϕ , que será discutida em detalhes mais adiante.

1.3- Topografia de difração de raios-X

A topografia por difração de raios-X é uma das principais técnicas utilizadas no estudo de defeitos internos e superficiais de crescimento de cristais [BOWEN et al., 1980; BOWEN et al., 2002], ou seja, fornecendo uma imagem da distribuição de defeitos num cristal. Embora o primeiro trabalho relacionado a técnica de topografia seja datado em 1931 [BERG, 1931], esta técnica foi realmente investigado por volta de 1958 quando as três principais geometrias (reflexão, transmissão e duplo cristal) já eram utilizadas para observar defeitos em cristais. Desde então, a técnica de topografia tem sido cada vez mais utilizada [TEODOR et al., 2002, AUTHIER, 2001, LIU et al., 2000]. A essência da topografia são mapas de intensidade do feixe difratado sobre a superfície do cristal, onde os defeitos afetam a intensidade difratada, gerando diferentes contrastes nas imagens observadas através de filmes fotográficos, se o cristal é perfeito, todas as posições da sua rede cristalinas vão produzir uma imagem uniforme no filme fotográfico.

1.3.1- O princípio do método

Um simples caminho para compreender a criação da imagem topográfica de raios-X é considerando a fotografia de Laue [PREUSS et al., 1973]. São as câmeras de Laue comumente usadas em laboratórios de raios-X, representado pelo feixe difratado por uma variedade de planos da rede cristalina mostrados através de pontos por meio de um filme fotográfico, utilizado para orientar cristais e determinar simetrias cristalinas, como pode ser observado na figura 1.2. O fato é que cada ponto de Laue apresenta uma distribuição espacial da intensidade difratada, ou seja, cada ponto deste representa uma topografia referente a um plano diferente no cristal.

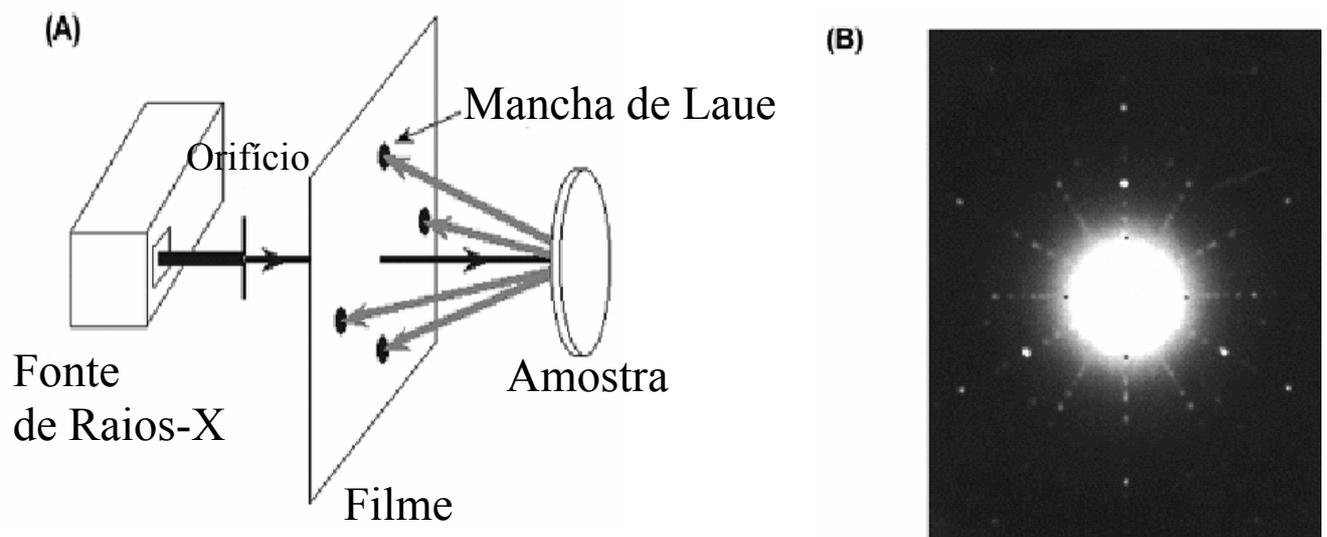


Figura 1.2: (A) Câmera de Laue utilizada para orientar cristais. (B) Típico padrão de Laue.

1.3.2 Técnicas de Topografia

- (i) Topografia de difração de raios-X - geometria de reflexão ou topografia de Berg-Barrett

Este método foi usado primeiro por Berg em 1931 [BERG, 1931], comumente usado em geometria de reflexão, onde tem a vantagem de ser aplicado em materiais com alta densidade de defeitos. Inicialmente esta técnica estudou defeitos em superfície de cristais de cloreto de sódio utilizando uma reflexão altamente assimétrica. Depois foi adaptado para o estudo de superfície de metais por Barret [BARRETT, 1945] e a resolução melhorada por Newkirk [NEWKIRK, 1958]. A geometria da técnica está descrita na figura 1.3, onde o cristal é alinhado de forma a colocar uma família de planos em condição de difração. Uma chapa fotográfica é colocada próxima ao cristal para registrar o feixe difratado. A principal característica desses planos é que o ângulo que o feixe incidente forma com a superfície da amostra, seja bem pequeno para máxima iluminação, e o ângulo do feixe difratado com a superfície, seja grande ($2\theta \approx 90^\circ$). Isso faz com que praticamente cada ponto da superfície da amostra produza uma imagem no filme fotográfico. Em geral utiliza-se a radiação de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, razoável para que não haja excessiva penetração na camada e a imagem registrada seja a da região bem próxima da superfície.

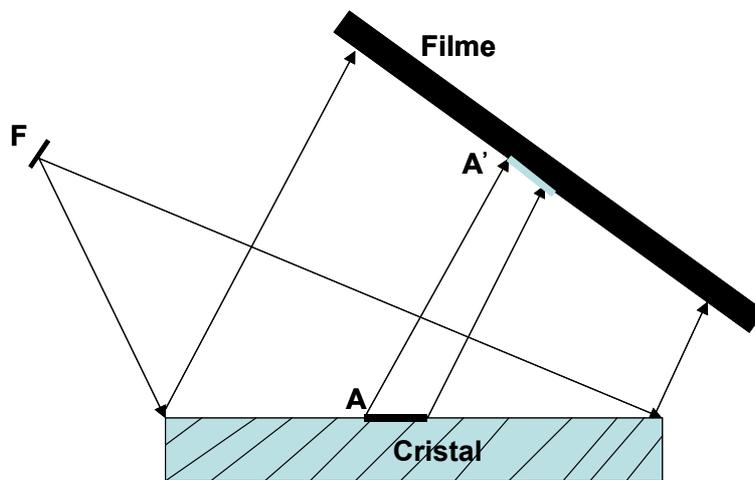


Figura 1.3: Princípio da topografia de Berg-Barret; F: fonte; Filme fotográfico; Cristal; A': Imagem da área imperfeita A

A vantagem desse método é seu fácil ajuste, tem boa resolução e não requer um equipamento caro e longo tempo de exposição. O principal inconveniente é que pode ser explorada somente a imagem da superfície do cristal. Sendo conveniente, por exemplo, para o estudo de defeitos associados a processo de deposição de circuito integrado na superfície de cristais semicondutores, mas não é conveniente para o estudo de defeitos internos de cristais.

- (ii) Topografia de difração de raios-X - geometria de transmissão ou topografia de Lang

A seção topográfica proporciona uma imagem de uma região pequena do cristal. Para se obter uma imagem de todo o volume do cristal, é necessário utilizar, um foco longo e linear em vez de pontual ou movimentar simultaneamente o cristal e o filme fotográfico.

Existem vantagens e desvantagens para cada um desses meios citados acima, porém o mais utilizado que fornece um melhor resultado é o goniômetro desenvolvido por Lang

[LANG, 1958, 1959] o qual o cristal e o filme fotográfico são movimentados juntos, este principio é mostrado na figura 1.4, onde se utiliza uma fenda larga (S_1), diminuindo o tempo de exposição. A imagem do volume do cristal em que estes feixes interagem são (mostrados como uma seção triangular), como pode ser observado na figura 1.4.

A topografia Lang também revela domínios magnéticos em ferromagnéticos. A câmera de Lang é mais utilizada para o controle de semicondutores como o Si.

A topografia de transmissão (Lang) apesar de ser uma técnica mais sensível a defeitos cristalinos, e poder produzir imagens de diferentes regiões do interior do cristal, apenas pode ser completamente interpretada usando a teoria dinâmica de raios-X, levando em conta interações mútuas do feixe incidente e difratado especialmente em cristais perfeitos.

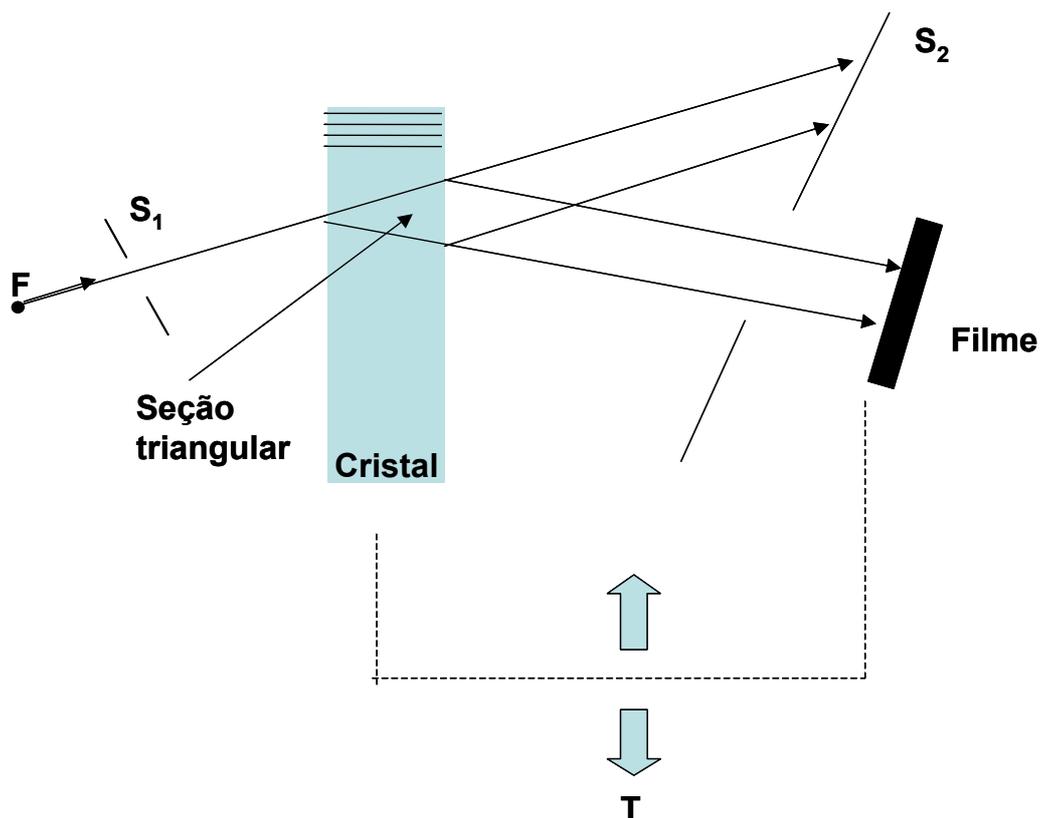


Figura 1.4: Princípio da topografia de transmissão. Cristal e filme fotográfico movimentam simultaneamente.

(iii) Topografia de difração de raios-X por sistema de duplo – cristal

Este método desenvolvido por Bonse [BONSE, 1958] é essencialmente usado para detectar misorientações ou variação nos parâmetros em cristais relativamente perfeitos. O sistema de duplo cristal é mostrado na figura 1.5. Dois cristais são colocados paralelos em um arranjo não – dispersivo (+, -), ou seja, utilizando o mesmo cristal (1 e 2) e a mesma reflexão. Difratorômetro de duplo-cristal é assim chamado por apresentar na sua geometria, antes do cristal (2) a ser analisado um outro cristal (1) (monocromador) posicionado para receber o feixe que provem do gerador de raios-X. Todo feixe refletido pelo cristal 1 incidirá no cristal 2 como o ângulo de Bragg correto, exatamente pelo fato de serem paralelos, ou seja, o cristal (1) tem como finalidade monocromatizar esse feixe antes de incidir no cristal (2). Sendo A' a imagem da região A, ou seja, a região com defeitos que vai ser observada no filme fotográfico. Essa geometria pode ser utilizada com sucesso em laboratório de raios-X, mas o tempo de exposição para se obter a topografia pode demorar horas, ou até mesmo dias. A geometria de duplo - cristal tornou-se muito mais útil devido o tempo de exposição extremamente reduzida quando associada ao uso de fontes de raios-X no síncrotron.

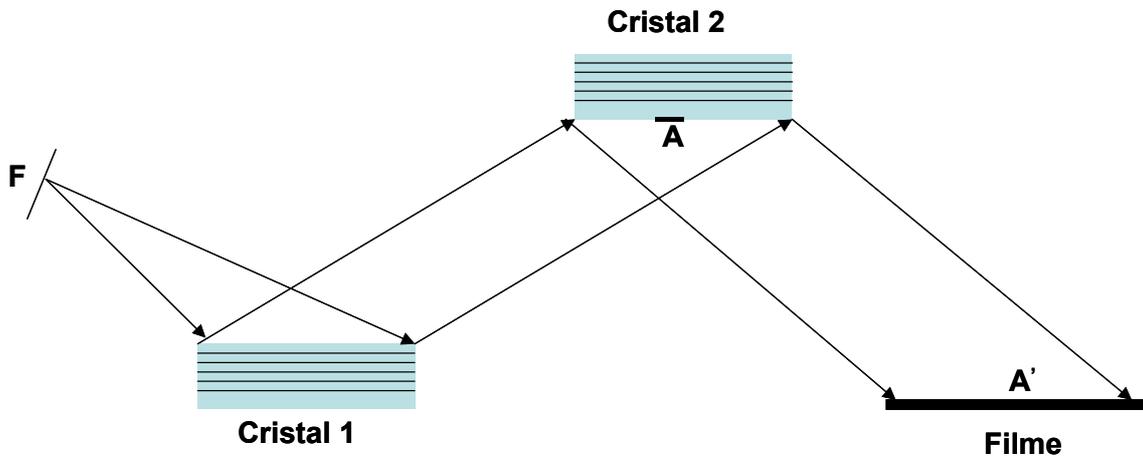


Figura 1.5: Princípio da topografia de duplo - cristal. Arranjo do cristal; F: foco; Cristal 1: cristal de referencia; Cristal 2: cristal em estudo; Filme fotográfico; A : imagem da região A.

1.4- Objetivos

Neste trabalho utilizaremos as técnicas de difração de raios-X de 2 e n-feixes, para o estudo de materiais monocristalinos, como ferramenta na determinação de quatro coeficientes piezelétricos do cristal de aminoácido de L-arginina.HCl.H₂O:Fe (5%), sob ação de um campo elétrico externo aplicado paralelamente na direção y com o objetivo de comparar estes valores com os obtidos na amostra L-arginina.HCl.H₂O [ALMEIDA et al., 2003, ALMEIDA et al., 2006]. Outros estudos realizados no cristal de L-arginina.HCl.H₂O, são o de seções topográficas em condição de Difração Múltipla de Raios-X (caso de 3-feixes) obtendo imagens da reflexão primária e de uma reflexão secundária qualquer [CHANG, 1984, CAMPOS et al., 1998], apresentando vantagens com relação às geometrias convencionais por proporcionar a escolha do estudo de defeitos de qualquer plano dentro do cristal, confirmando a potencialidade da técnica de DMRX. Outra extensão desse trabalho é o estudo dos casos especiais de (DMRX), obtidos a partir de varreduras

combinadas $\omega:\phi$, ou seja, o mapeamento da condição de difração para a reflexão escolhida e o estudo da sensibilidade dos picos secundários de difração quando apresenta um ângulo β' pequeno.

Teoria

Neste capítulo pretendemos dar ênfase aos efeitos produzidos pela aplicação de um campo elétrico externo, sobre a rede cristalina de um monocristal piezelétrico; e o estudo da difração de raios-X de n-feixes que será desenvolvido em várias etapas, tendo como principal objetivo a determinação dos coeficientes piezelétricos e o estudo da qualidade das amostras através da difração múltipla de raios-X para os cristais de L-AHCl.H₂O:Fe e L-AHCl.H₂O respectivamente.

Para a determinação dos coeficientes piezelétricos do cristal de L-AHCl.H₂O:Fe, a análise teórica se dividiu nas seguintes etapas:

- (1) O campo elétrico \vec{E} produz tensões internas (*strain*) E_{ij} no cristal via efeito piezelétrico inverso, caracterizado pelo tensor d_{ijk} ;
- (2) A partir dessas tensões, mudanças nos parâmetros de rede são calculadas;
- (3) Fórmulas serão derivadas expressando a mudança na posição dos picos de difração múltipla em função das mudanças nos parâmetros de rede;
- (4) Obtemos os coeficientes piezelétricos, usando como ferramenta as medidas obtidas de difração múltipla de raios-X.

2.1- O efeito piezométrico inverso

As condições básicas para um material ser piezométrico é a ausência de um centro de simetria, uma vez que esta propriedade física tem sua origem justamente na anisotropia do cristal, ou seja, no fato da resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma para todas as direções cristalográficas.

Se um material piezométrico é tensionado, este material passará a apresentar uma polarização elétrica, P_i (ou uma mudança da polarização, $\Delta P_i = P_i - P_0$, caso o material apresente uma polarização espontânea P_0), tal que:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad (2.1.1)$$

onde i, j e k podem assumir os valores 1, 2 ou 3 e σ_{jk} é a tensão aplicada (na equação acima e em todo o resto do texto estaremos adotando a convenção de soma introduzida por Einstein). Este efeito é conhecido como Efeito Piezométrico Direto e ao coeficiente d_{ijk} , que relaciona a tensão com a mudança na polarização, dá-se o nome de coeficiente (ou constante) piezométrico. Este coeficiente se comporta como um tensor de ordem 3, possuindo assim, 27 elementos independentes.

A partir da equação 2.1.1, podemos esperar que a aplicação de um campo elétrico externo, E_i , a um material piezométrico irá fazer com que o material sofra uma deformação ε_{jk} dada por:

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i, \quad (2.1.2)$$

onde novamente d_{ijk} é o coeficiente piezelétrico. A este efeito, dá-se o nome de Efeito Piezelétrico Inverso, e é o que será abordado neste trabalho.

Usam-se as propriedades de simetria do cristal para escrever os tensores piezelétricos em notação matricial, com as seguintes substituições:

$$\begin{array}{ll}
 i11 \Rightarrow i1, & i23, i32 \Rightarrow i4, \\
 i22 \Rightarrow i2, & i13, i31 \Rightarrow i5, \\
 i33 \Rightarrow i3, & i12, i21 \Rightarrow i6,
 \end{array}$$

onde i é o primeiro índice dos coeficientes e pode variar de 1 a 3, logo o número de constantes independentes é reduzido de 27 para 18. Dessa forma podemos reescrever a equação 2.1.1 e 2.1.2 como:

$$P_i = d_{ij} \sigma_j, \quad (2.1.3)$$

$$\varepsilon_j = d_{ij} E_i, \quad (2.1.4)$$

com $i = 1, 2, 3$ e $j = 1, 2, \dots, 6$. As relações acima mostram que o efeito piezelétrico é linear.

O número de coeficientes independentes pode ser reduzido ainda mais, dependendo da simetria da célula unitária do material a ser utilizado. Para o caso de um material monoclinico, pertencente ao grupo pontual 2, existem oito constantes independentes, [NYE, 1957]. Escolhemos essa simetria uma vez que corresponde à simetria da célula unitária da

L-arginina.HCl.H₂O:Fe. Logo, o tensor piezelétrico para essa amostra, escrito na notação matricial introduzida por Voigt [VOIGT & NACHR, 1910], possui a forma:

$$\text{Classe 2, } \begin{matrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{matrix} \begin{pmatrix} [100] & [010] & [001] & [011] & [101] & [110] \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$$

onde \vec{E}_x , \vec{E}_y e \vec{E}_z indicam campos elétricos aplicados em direções paralelas aos eixos cartesianos \vec{X} , \vec{Y} e \vec{Z} , respectivamente.

Nesta matriz as linhas dão as direções dos eixos piezelétricos em que o campo elétrico deve ser aplicado, enquanto que as colunas mostram as direções cristalográficas nas quais o efeito piezelétrico deve ser observado. Também é muito importante notar que os eixos piezelétricos são sempre ortogonais, enquanto que os eixos cristalográficos nem sempre são. Sendo \vec{X} , \vec{Y} e \vec{Z} o conjunto de eixos ortogonais representando os eixos piezelétricos, usando a convenção recomendada em “Standards on Piezelectric Crystals” [Piezoelectricity, 1949], as relações entre eixos piezelétrico e eixos cristalográficos para os material em estudo são:

- 1) Eixo piezelétrico \vec{Z} paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{c} = [001]$,
- 2) Eixo piezelétrico \vec{Y} paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{b} = [010]$ e
- 3) Eixo piezelétrico \vec{X} paralelo à direção \vec{a}^* , sendo \vec{a}^* perpendicular a \vec{b} e \vec{c} .

Desta forma, fica fácil perceber que um campo elétrico aplicado na direção \vec{E}_y irá produzir simultaneamente efeitos nas direções cristalográficas [100], [010], [001] e [101],

enquanto que um campo elétrico aplicado na direção \vec{E}_x (ou \vec{E}_z) irá produzir efeitos apenas nas direções cristalográficas [011] e [110]. A magnitude do efeito em cada direção será proporcional ao coeficiente piezelétrico correspondente.

Para determinar os coeficientes piezelétricos de qualquer material, basta então conhecer seu tensor piezelétrico, aplicarmos o campo elétrico e procurar por deformações nas direções apropriadas.

2.2- Deformações induzidas por um campo elétrico externo.

Vamos relacionar a tensão produzida pelo campo elétrico externo com a variação nos parâmetros de rede da célula unitária cristalina, ou seja, a deformação induzida pelo campo elétrico [NYE, 1957].

Seja $\{X, Y, Z\}$ um conjunto ortogonal de eixos e $\vec{r} = \{r_x, r_y, r_z\} \equiv \{r_i\}$ um vetor ligando dois pontos quaisquer no interior do cristal. Esses pontos podem ser dois átomos ou dois pontos particulares da rede cristalina. Quando o cristal sofre uma tensão, as posições relativas dos dois pontos mudam de forma que $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \Delta\vec{r}$, como mostra a figura 2.1. As mudanças fracionais nas componentes de r definem as componentes do tensor tensão, ε_{ij} .

Logo, podemos escrever:

$$\Delta r_i = \varepsilon_{ij} r_j \quad (2.2.1)$$

Δr_i = Fração de mudança nas componentes do vetor r .

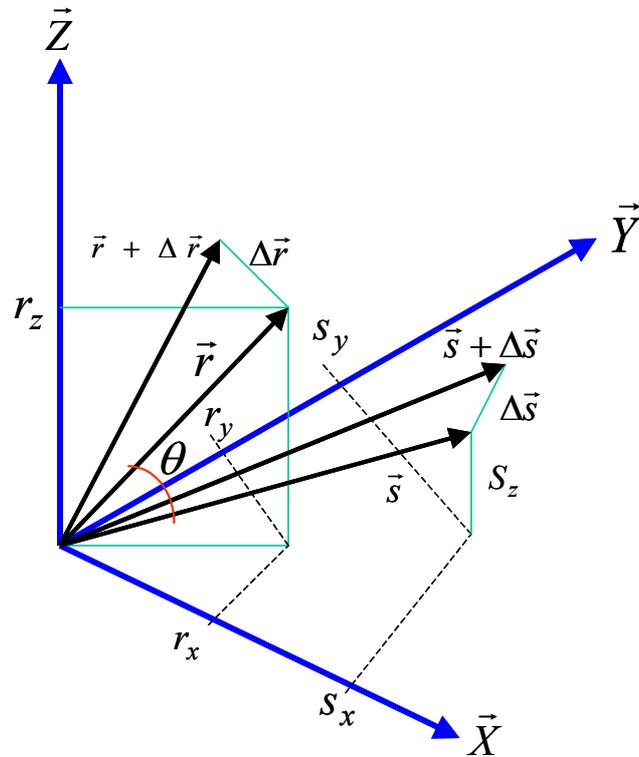


Figura 2.1: Efeito da tensão em dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer no interior do cristal. θ é o ângulo entre eles.

$$\begin{aligned}
 \Delta r_x &= \varepsilon_{xx} r_x + \varepsilon_{xy} r_y + \varepsilon_{xz} r_z \\
 \Delta r_y &= \varepsilon_{yx} r_x + \varepsilon_{yy} r_y + \varepsilon_{yz} r_z \\
 \Delta r_z &= \varepsilon_{zx} r_x + \varepsilon_{zy} r_y + \varepsilon_{zz} r_z.
 \end{aligned}
 \tag{2.2.2}$$

As mudanças que procuramos podem ser divididas em (i) mudança no comprimento de um vetor qualquer, e (ii) mudança no ângulo θ entre dois vetores quaisquer.

- (i) Mudança no comprimento de um vetor:

O comprimento do vetor é dado por seu módulo ao quadrado:

$$r^2 = r_i \cdot r_i, \quad (2.2.3)$$

quando diferenciarmos a equação 2.2.3, obtemos:

$$2r(\Delta r) = r_i(\Delta r_i) + \Delta r_i(r_i) = 2r_i \Delta r_i. \quad (2.2.4)$$

Usando a equação (2.2.1), temos:

$$\Delta r = \frac{r_i r_j}{r} \varepsilon_{ij}. \quad (2.2.5)$$

A equação acima dá a mudança no comprimento de um vetor r qualquer em função da tensão ε_{ij} .

(ii) Mudança no ângulo θ entre dois vetores \vec{r} e \vec{s} .

O ângulo θ é definido a partir do produto escalar de \vec{r} por \vec{s} :

$$\vec{r} \cdot \vec{s} = r_x s_x + r_y s_y + r_z s_z = r_i s_i = rs \cos \theta. \quad (2.2.6)$$

Logo,

$$\cos \theta = \frac{r_i s_i}{rs}. \quad (2.2.7)$$

Diferenciando a equação acima, temos:

$$-\text{sen } \theta \Delta \theta = \frac{rs(r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - r_i s_i (r \Delta s + s \Delta r)}{(rs)^2}. \quad (2.2.8)$$

Na equação acima, substituímos o fator $r_i s_i / rs$ pela equação 2.2.7, enquanto que a equação 2.2.1 é usada para substituir Δr_i e Δs_i . Logo a equação 2.2.5 é usada para substituir Δr e Δs , assim

$$\begin{aligned} -\text{sen } \theta \Delta \theta &= \frac{1}{rs} (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - \frac{1}{rs} \left(\frac{r_i s_i}{rs} \right) (r \Delta s + s \Delta r) = \\ &= \frac{1}{rs} \left[(r_i \varepsilon_{ij} s_j + s_i \varepsilon_{ij} r_j) - \cos \theta \left(\frac{rs_i s_j}{s} \varepsilon_{ij} + \frac{sr_i r_j}{r} \varepsilon_{ij} \right) \right] = \\ &= \left[\frac{r_i s_j + s_i r_j}{rs} - \frac{\cos \theta}{rs} \left(\frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{rs} \right) \right] \varepsilon_{ij}. \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

Então, obtemos:

$$\Delta \theta = \frac{1}{\text{sen } \theta} \left[-\frac{r_i s_j + s_i r_j}{rs} + \cos \theta \left(\frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{(rs)^2} \right) \right] \varepsilon_{ij}. \quad (2.2.10)$$

que dá a mudança no ângulo θ em função da tensão ε_{ij} .

2.2. 1- Análise para classe 2

Em relação a um cristal monoclinico, escrevemos os vetores que representam os eixos cristalográficos em um referencial ortogonal, como:

$$\begin{aligned}
\vec{a} &= (a_x, a_y, a_z) = (a \sin \beta, 0, a \cos \beta), \\
\vec{b} &= (0, b, 0) \\
\vec{c} &= (0, 0, c).
\end{aligned} \tag{2.2.11}$$

(a) Mudanças no comprimento dos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} que definem a célula unitária.

Para isso aplicamos a equação 2.2.5 para cada um dos parâmetros de rede a, b e c.

$$\begin{aligned}
\Delta a &= \frac{a_x a_x}{a} \varepsilon_{xx} + \frac{a_x a_y}{a} \varepsilon_{xy} + \frac{a_x a_z}{a} \varepsilon_{xz} + \frac{a_y a_x}{a} \varepsilon_{yx} + \frac{a_y a_y}{a} \varepsilon_{yy} + \frac{a_y a_z}{a} \varepsilon_{yz} + \\
&+ \frac{a_z a_x}{a} \varepsilon_{zx} + \frac{a_z a_y}{a} \varepsilon_{zy} + \frac{a_z a_z}{a} \varepsilon_{zz}.
\end{aligned} \tag{2.2.12}$$

Usando a relação 2.2.11 que define o vetor \vec{a} , chegamos à:

$$\frac{\Delta a}{a} = \sin^2 \beta \varepsilon_{xx} + \sin(2\beta) \varepsilon_{xz} + \cos^2 \beta \varepsilon_{zz}. \tag{2.2.13}$$

Sabendo que $\vec{b} = (0, b, 0)$ e $\vec{c} = (0, 0, c)$, obtemos:

$$\frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{yy}, \tag{2.2.14}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \varepsilon_{zz}. \tag{2.2.15}$$

(b) Mudanças nos ângulos α , β e γ da célula unitária.

i) No caso da simetria monoclinica, $\alpha = 90^0$, dessa forma a equação 2.2.10 se torna

$$\Delta\alpha = \left[-\frac{b_i c_j + c_i b_j}{bc} \right] \varepsilon_{ij} \quad (2.2.16)$$

e como $b_x = b_z = c_x = c_y = 0$,

$$\Delta\alpha = -\frac{b_y c_z + c_z b_y}{bc} \varepsilon_{yz} \quad (2.2.17)$$

Substituindo os valores $b_y = b$ e $c_z = c$, a expressão que dá a mudança no ângulo α é

$$-\frac{1}{2} \Delta\alpha = \varepsilon_{yz}. \quad (2.2.18)$$

ii) Sendo $\gamma = 90^0$ e os valores de a_x , a_z , e b_y dados em 2.2.11, obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= \left[-\frac{a_i b_j + b_i a_j}{ab} \right] \varepsilon_{ij} = \\ &= -\frac{a_x b_y}{ab} \varepsilon_{xy} - \frac{b_y a_x}{ab} \varepsilon_{yz} - \frac{a_z b_y}{ab} \varepsilon_{zy} - \frac{b_y a_z}{ab} \varepsilon_{yz} = \\ &= -2[\text{sen } \beta \varepsilon_{xy} + \cos \beta \varepsilon_{yz}]. \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

Logo,

$$-\frac{1}{2}\Delta\gamma = \varepsilon_{xy} \cdot \text{sen } \beta + \varepsilon_{yz} \cdot \text{cos } \beta. \quad (2.2.20)$$

iii) Para $\beta \neq 90^\circ$, $\vec{a} = (a_x, 0, a_z)$ e $\vec{c} = (0, 0, c_z)$, temos

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \frac{1}{\text{sen}\beta} [\cos \beta \text{sen}^2 \beta] \varepsilon_{xx} + \frac{1}{\text{sen}\beta} [-2\text{sen}\beta + 2 \cos \beta \text{sen}\beta \cos \beta] \varepsilon_{xz} + \\ &+ \frac{1}{\text{sen}\beta} [-2 \cos \beta + \cos \beta (1 + \cos^2 \beta)] \varepsilon_{zz}. \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

Organizando os termos,

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \varepsilon_{xx} \text{sen } \beta \cos \beta + 2\varepsilon_{xz} (-1 + \cos^2 \beta) + \frac{\cos \beta}{\text{sen } \beta} \varepsilon_{zz} (-1 + \cos^2 \beta) = \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_{xx} \text{sen}(2\beta) - 2\varepsilon_{xz} \text{sen}^2 \beta - \frac{1}{2} \varepsilon_{zz} \text{sen } \beta \cos \beta, \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

$$\Delta\beta = \frac{1}{2} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \text{sen}(2\beta) - 2\varepsilon_{xz} \text{sen}^2 \beta. \quad (2.2.23)$$

2.2.2- Relações entre deformações induzidas, campo elétrico e coeficiente piezelétricos.

Vamos relacionar a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezelétricos para um material monoclinico, com auxilio da equação 2.1.2. Para L-arginina.HCl.H₂O:Fe, escrevemos a equação 2.1.2 na forma matricial transposta:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & d_{21} & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & d_{23} & 0 \\ d_{14} & 0 & d_{34} \\ 0 & d_{25} & 0 \\ d_{16} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (2.2.24)$$

Caso 1: Para o campo elétrico aplicado ao longo do eixo \vec{a} , $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$, as deformações na rede são dadas, a partir da equação 2.2.24, serão:

$$\varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} d_{14} E_x, \quad (2.2.25)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} d_{16} E_x. \quad (2.2.26)$$

Neste caso, $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \Delta \beta = 0$, considerando as variações nos parâmetros de rede as equações 2.2.18 e 2.2.20 ficam:

$$\frac{1}{E_x} \Delta \alpha = -d_{14}, \quad (2.2.27)$$

$$\frac{1}{E_x} \Delta \gamma = -[d_{16} \sin \beta + d_{14} \cos \beta]. \quad (2.2.28)$$

Caso 2: Para o caso do campo elétrico aplicado no eixo \vec{b} , $\vec{E} = (0, E_y, 0)$, as únicas componentes diferentes de zero serão:

$$\varepsilon_{xx} = d_{21} E_y, \quad (2.2.29)$$

$$\varepsilon_{yy} = d_{22} E_y, \quad (2.2.30)$$

$$\varepsilon_{zz} = d_{23} E_y, \quad (2.2.31)$$

$$\varepsilon_{xz} = \left(\frac{1}{2}\right) d_{25} E_y. \quad (2.2.32)$$

Usando as equações 2.2.13, 2.2.14, 2.2.15 e 2.2.23, obtemos

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta a}{a} = d_{21} \sin^2 \beta + d_{23} \cos^2 \beta + \frac{1}{2} d_{25} \sin(2\beta), \quad (2.2.33)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta b}{b} = d_{22}, \quad (2.2.34)$$

$$\frac{1}{E_y} \frac{\Delta c}{c} = d_{23}, \quad (2.2.35)$$

$$\frac{1}{E_y} \Delta\beta = \frac{1}{2} \text{sen}(2\beta)(d_{21} - d_{23}) - \text{sen}^2(\beta)d_{25}. \quad (2.2.36)$$

Caso 3: Se o campo elétrico agora for aplicado ao longo do eixo \vec{c} , $\vec{E} = (0,0,E_z)$, permitirá a determinação dos seguintes coeficientes:

$$\varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} d_{34} E_z, \quad (2.2.37)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} d_{36} E_z. \quad (2.2.38)$$

Portanto, usamos as equações 2.2.18 e 2.2.20, obtemos:

$$\Delta\alpha = -d_{34} E_z, \quad (2.2.39)$$

$$\Delta\gamma = -[d_{36} \text{sen } \beta + d_{34} \text{cos } \beta] E_z. \quad (2.2.40)$$

As equações de 2.2.13 a 2.2.40 relacionam a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezelétricos para um material monoclinico classe 2, que é o caso da L-arginina.HCl.H₂O : Fe.

2.3 – Difração de raios-X

Foi em janeiro de 1912, Ewald encontrou-se com Max Von Laue, que estava interessado no fato de Ewald ter utilizado na sua tese de doutorado o modelo de um cristal que consiste de pequenos osciladores periodicamente espaçados tridimensionalmente, com uma distancia da ordem de 10^{-8} cm. As primeiras experiências sobre difração de raios-X foram realizadas na primavera de 1912 quando dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping, obtiveram o primeiro padrão de difração do cristal de sulfato de cobre [AZÁROFF, 1968]. Um ano depois, William Henry Bragg [BRAGG, 1913] e seu filho W. L. Bragg, apresentaram uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Inicialmente supôs uma reflexão especular, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelo feixe de raios-X sejam um múltiplo inteiro de comprimento de onda λ , escrita como:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda , \quad (2.3.1)$$

sendo λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento entre planos atômicos de um determinado cristal e θ é o ângulo que o feixe incidente faz com o conjunto de planos escolhidos, como mostra a figura 2.2.

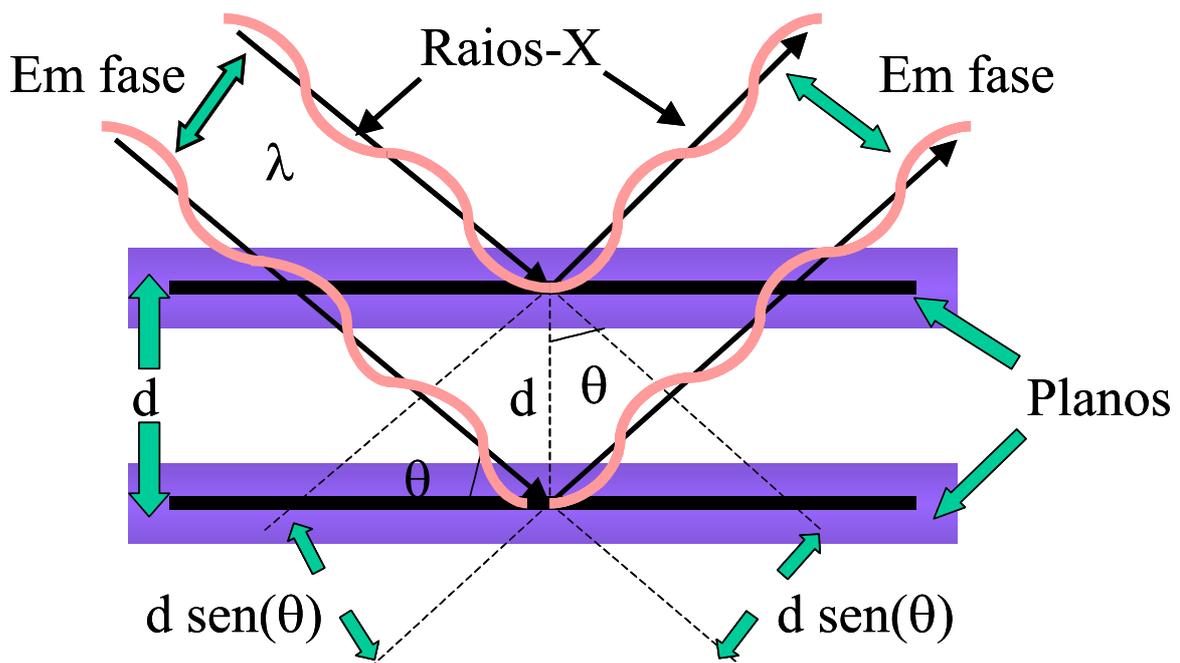


Figura 2.2: Lei de Bragg: Diferença de caminho deve ser número inteiro de comprimento de onda λ .

Difração é um desvio sofrido pelas ondas ao passarem por um obstáculo, tal como as bordas de uma fenda em um anteparo cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda.

Para melhor visualizar a difração de raios-X (DRX) para o caso de dois feixes: um incidente (\vec{K}_0) e o difratado (\vec{K}_p), vamos utilizar a esfera de Ewald, sabendo que o raio da esfera no espaço recíproco tem comprimento $1/\lambda$ onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, representado na figura 2.3, mostrando o vetor recíproco primário \vec{H}_0 , normal ao plano difratante, que é definido pela origem da rede recíproca 000 e o nó recíproco primário $h_0k_0l_0$, ambos tocando a esfera de Ewald simultaneamente.

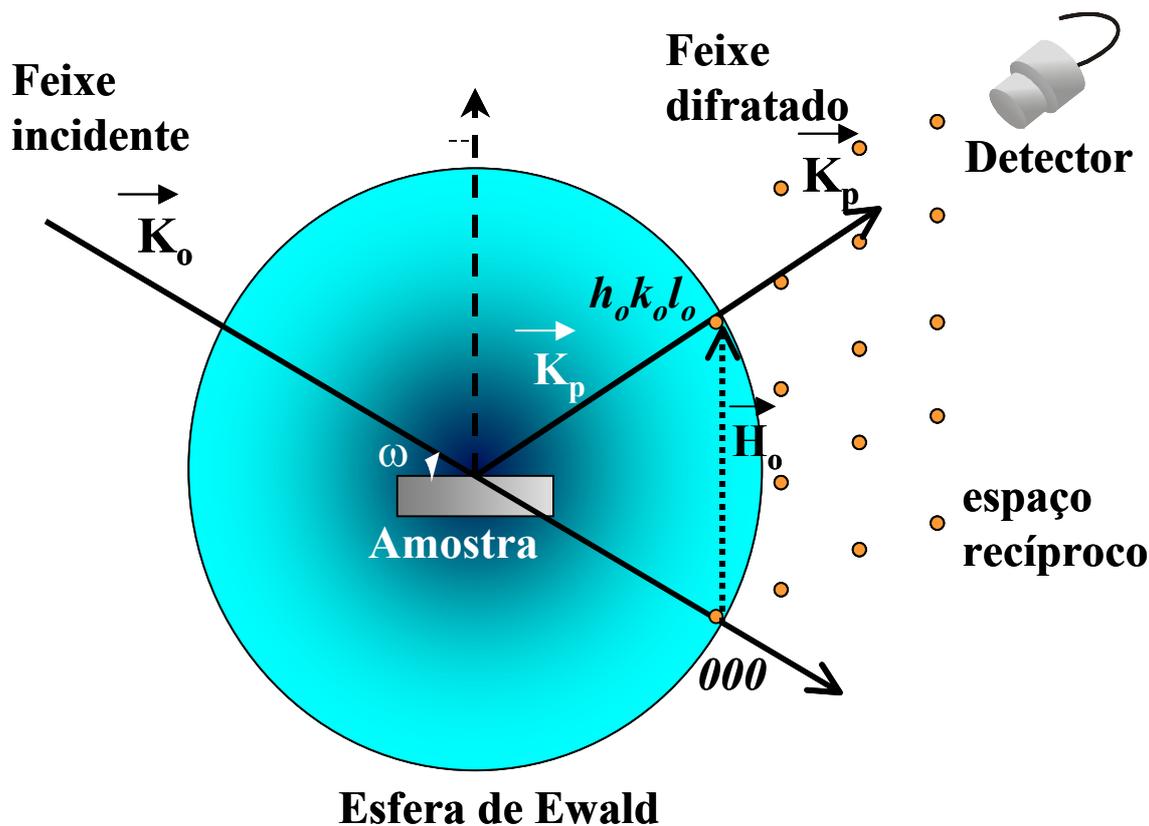


Figura 2.3: Representação da difração de raios-X no espaço recíproco (caso de difração de dois feixes).

A difração de raios-X vem sendo cada vez mais utilizada na caracterização de materiais monocristalinos ou policristalinos. Com relação às amostras monocristalinas, elas são analisadas através de topografia de raios-X, curva de “Rocking”, difrações múltiplas de raios-X e muitas outras técnicas de DRX. No caso das amostras policristalinas, é utilizada a difratometria de policristais fornecendo as informações necessárias às suas caracterizações. Para as medidas de pó, um feixe será difratado pelos cristalitos, que não estão orientados ao acaso. O feixe incidente forma um ângulo θ com os planos atômicos difratantes e 2θ com o detector, satisfazendo à lei de Bragg. O resultado é o registro das intensidades difratadas coletadas pelo detector fornecendo uma “impressão digital” da amostra. Através desse tipo

de medida também é possível obter informações estruturais de grande importância para o estudo de materiais cristalinos.

2.3.1 – Método Rietveld

Em 1967 Rietveld [RIETVELD, 1967] desenvolveu o primeiro programa de refinamento cujas intensidades nas medidas de difração não eram corrigidas para o background (radiação de fundo), mas só em 1969, que o método Rietveld ganhou adeptos do mundo inteiro [RIETVELD, 1969]. O método Rietveld foi inicialmente aplicado para refinar os parâmetros estruturais com dados obtidos por difração de nêutrons e posteriormente adaptado para a difração de raios-X [MALMROS et al., 1977; YOUNG et al., 1977]. Durante todo esse tempo foram criados diversos programas de refinamento Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões, principalmente o DBWS, GSAS, Fullprof, que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica. Estes programas têm a função de refinar, ou seja, ajustar parâmetros de uma estrutura cristalina já existente com o resultado experimental obtidos pela difratometria da amostra. O procedimento para a realização do refinamento consiste primeiramente em ajustar parâmetros instrumentais que são: o fator de escala, deslocamento da amostra superficial com relação ao feixe incidente, background, W (função perfil), NA, NB e orientação preferencial. Em seguida são ajustados os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como: coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópicos e anisotrópicos) e o fator de ocupação. Estes parâmetros são refinados através do procedimento de *minimização da soma em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculadas* (método de mínimos quadrados) até obter a

melhor concordância possível do padrão de difração calculado com o experimental. Somente na década de 60 se tornou mais rápido e confiável com relação a grande quantidade de cálculos, utilizando algoritmos e programas de computador adequados para esse método, porém as primeiras publicações [MACKIE et al., 1975] só foram reportadas na década de 70.

A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração de pó, escrita como:

$$S = \sum_i w_i (I_{(obs)_i} - I_{(calc)_i})^2, \quad (2.3.2)$$

onde $I_{(obs)_i}$ e $I_{(calc)_i}$ são as i -ésimas intensidades observadas e calculada, respectivamente, e w_i é o peso para cada ponto.

A intensidade calculada para o i -ésimo ponto é dada pela seguinte expressão:

$$I_{i(calc)} = s S_R A \sum_K \left[|F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \underbrace{L_K}_{*} P_K \right] + I_{i(back)}, \quad (2.3.3)$$

onde s é o fator de escala, S_R é a função modelo do efeito da superfície rugosa, K representa os índices de Miller (hkl) para cada reflexão Bragg, L_K contém os fatores de Lorentz, o de polarização e o de multiplicidade mostrado em (*), A é o fator de absorção, F_K é o fator de

estrutura para K-ésima reflexão de Bragg, $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função perfil da reflexão, P_K é a função de orientação preferencial e por fim a $I_{i(\text{back})}$ é a intensidade do background.

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right). \quad (*)$$

O fator de estrutura é dado:

$$F_K = \sum_n^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)], \quad (2.3.4)$$

onde x_n , y_n e z_n são as posições atômicas, B é o parâmetro térmico e N_n o fator de ocupação e f_n é o fator de espalhamento para o n-ésimo átomo.

A função que melhor vai representar o perfil de uma reflexão depende do equipamento utilizado e da fonte de radiação. Algumas funções para o perfil das reflexões mais frequentemente utilizadas para difração de raios-X são mostradas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Funções perfil.

Nome	Função
Gaussiana	$A_1 \exp\left(-\frac{X^2}{K_1^2}\right)$
Lorentziana	$A_2(1 + K_2^2 X^2)^{-1}$
Pearson VII	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\Pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)K_5} \left[1 + \frac{4X^2}{K_5^2} \left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$
Pseudo-Voigt	$\eta L(X) + (1-\eta)G(X)$

Sendo $X = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$, A_1 , A_2 são os fatores de normalização e K_1 , K_2, \dots são constantes relacionadas com o perfil de largura H_K largura à meia altura ou (FWHM) [CAGLIOTI et al., 1958] dada por:

$$H_K = (FWHM) = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (2.3.5)$$

sendo U , V e W parâmetros refináveis.

No caso da função Pseudo-Voigt utilizada neste trabalho, η é um parâmetro que define o valor percentual da função Lorentziana e $(1-\eta)$ da função Gaussiana que estão contribuindo para o perfil do pico. O parâmetro η pode ser considerado uma função de 2θ , como pode ser observada na equação abaixo:

$$\eta = NA + 2\theta.NB, \quad (2.3.6)$$

sendo NA e NB parâmetros refináveis.

Os critérios utilizados para avaliar um bom ajuste durante o refinamento são obtidos através do acompanhamento dos R-fatores chamados de fatores de confiança no refinamento. Sendo o R-WP o fator estatisticamente mais significativo entre todos refletindo melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados. Esse fator é definido pela equação (2.3.7).

$$R - \text{fator de confiança ponderada do perfil} = R - WP = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}}; (2.3.7)$$

Um outro fator de confiança é o R_B (R de Bragg), sua expressão (2.3.8) contém a intensidade integrada dos picos calculados e observados.

$$R - \text{fator de Bragg} = R_B = \frac{\sum_i |I_{i(obs)} - I_{i(calc)}|}{\sum_i I_{i(obs)}}; (2.3.8)$$

O R_e mostrado na expressão (2.3.9) é utilizado para extrair o “Goodness-of-fit”, representado geralmente por S ou χ^2 . Esse fator é extraído simplesmente pela divisão do fator R_{wp} pelo R_e [R_{wp}/R_e]. Por isso, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1.

$$R - \text{esperado} = R_e = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i W_i Y_{i(obs)}^2}}; (2.3.9)$$

onde N é o número de observações, e P é o número de parâmetros refinados.

2.3.2 – Teoria cinemática e dinâmica da difração de raios-X

Existem duas teorias que podem ser utilizadas para descrever a intensidade resultante da difração de raios-X por meios cristalinos [AUTHIER, 2001; ZACHARIASEN, 1951]. Entre as duas teorias a mais conhecida é a teoria cinemática de difração de raios-X (TC), que trata o espalhamento da onda eletromagnética incidente sobre cada elemento de volume da amostra como independente de outros elementos de volume, sendo utilizada em cristais imperfeitos. No caso de cristais perfeitos, a teoria cinemática perde significância dando origem à teoria dinâmica de difração de raios-X (TD), agora levando em conta todas as interações da onda eletromagnética com o meio cristalino. É utilizada quando se trabalha com a difração em monocristais de alta perfeição. É importante mencionar que a intensidade dos raios-X é diretamente proporcional a amplitude de suas ondas e esta é proporcional a um fator estrutural que é função dos planos (hkl) e será representado como $F(hkl)$. Este fator estrutural inclui o efeito de espalhamento de todos os átomos em uma cela unitária. Para o modelo cinemático $I \propto F^2$, já no modelo dinâmico $I \propto |F|$.

2.3.3 – Teoria de extinção

Extinção é um efeito que faz com que a intensidade seja reduzida, podendo ocorrer de duas formas: através da extinção primária e da extinção secundária.

Extinção primária – para este caso o efeito de extinção obedece ao regime dinâmico constituído de blocos grandes e bem orientado que difratam coerentemente, como

pode ser observado na figura 2.4(a). Quando um feixe paralelo incidente, atinge o cristal em condição de difração teremos um feixe refletido. Este feixe refletido também estará em condição de difração, assim, uma parte do feixe emergente é refletida para baixo do cristal. Este feixe refletido duas vezes é paralelo ao feixe incidente e deveria interferir construtivamente com ele, mas a fase de um feixe refletido muda de $\pi/2$, assim, o feixe refletido pela segunda vez está 180° fora de fase com o feixe incidente, interferindo destrutivamente com ele. A onda incidente que primeiramente perde energia através da reflexão, tem sua amplitude reduzida ainda mais, devido à onda refletida pela segunda vez. O resultado é que a onda incidente é atenuada muito mais rapidamente do que o esperado pela absorção fotoelétrica usual, ou seja, há extinção primária, sendo esse o caso dos cristais perfeitos [AZÁROFF, 1968, GUINIER, 1994]. Na figura 2.4(b) temos que a intensidade I_0 do feixe incidente dentro do bloco atinge sucessivos planos paralelos em um cristal perfeito é atenuado pela deflexão da energia no feixe refletido e por reflexões múltiplas no interior do cristal.

Extinção secundária – obedece ao regime cinemático com os blocos cristalinos difratantes suficientemente orientados como pode ser observado na figura 2.5 de forma que a intensidade do feixe incidente ou difratado (ou ambos), por um bloco a certa profundidade dentro do cristal, é diminuída pela difração de outro bloco à profundidade diferente, quando ocorre uma orientação similar. Isto faz com que o feixe difratado pelo bloco à maior profundidade, seja re-espalhado por outro bloco, em uma direção diferente do feixe difratado. Esse é o caso do cristal idealmente imperfeito que obedece ao modelo de cristal mosaico [WARREN, 1990, GUINIER, 1994].

Existe um outro modelo de cristal que é intermediário aos mencionados anteriormente, isto é, quando os blocos são grandes o suficiente para permitir a extinção primária dentro deles, mas estão desorientados de modo que a coerência entre as regiões seja desprezível. Este é o chamado modelo de cristal quase perfeito.

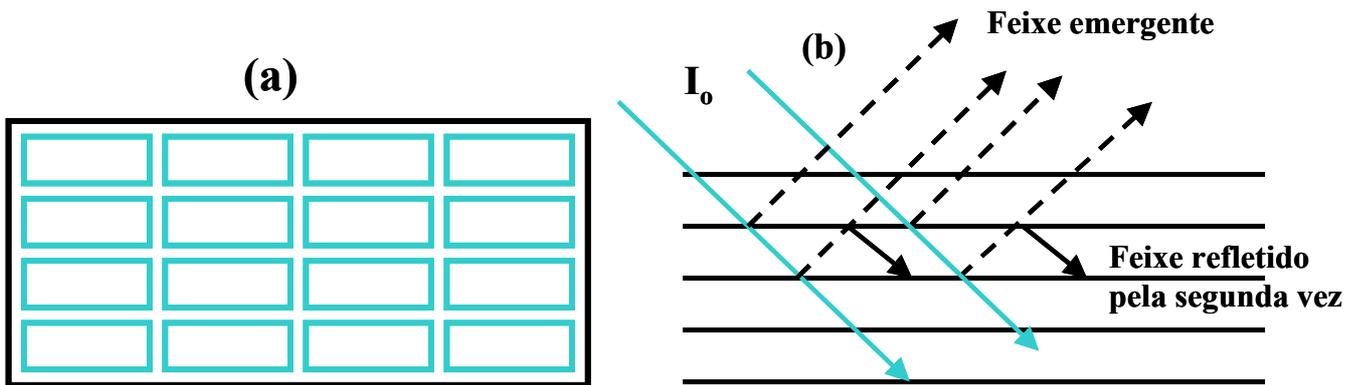


Figura 2.4: (a) Extinção primária blocos grandes e orientados. (b) Planos perfeitos dentro de um bloco.

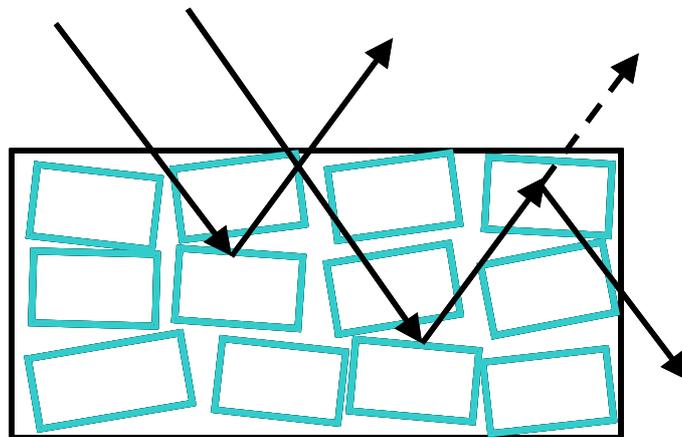


Figura 2.5: Extinção secundária, blocos pequenos e desorientados.

2.3.4 – Modelo de Cristal Mosaico

Um monocristal é considerado perfeito se a sua estrutura cristalina é regular e perfeitamente uniforme em toda sua extensão. Um cristal normalmente é composto por muitas imperfeições devido a defeitos da rede cristalina. O problema é que a maioria dos cristais são imperfeitos, porém não são idealmente imperfeitos, então Darwin [DARWIN, 1914] propôs um modelo para esses cristais reais supondo que o cristal seja formado por pequenas regiões perfeitas chamadas blocos mosaicos observados na figura 2.6. Os cristais que obedecem a este modelo são chamados de cristais mosaicos. O modelo do cristal mosaico é a “idealização do cristal imperfeito”, isto quer dizer que o monocristal é formado por cristalitos que são tão pequenos que a *extinção primária* dentro de um cristalito pode ser negligenciada. Esses blocos mosaicos têm uma distribuição de orientação W tão estreita que o número de cristalitos com orientação dentro de um intervalo angular $\pm \eta$ é grande que a função de distribuição através do cristal pode ser tratada como contínua. Esta função de distribuição é normalmente assumida como por uma Gaussiana,

$$W(w) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-w^2}{2\eta^2}\right)}, \quad (2.3.10)$$

onde η é denominado largura mosaico e pode ser expresso como $\eta = \frac{f}{2\sqrt{2Ln(2)}}$

onde f é a largura à meia altura da distribuição $W(w)$. Portanto quanto menor o η , mais perfeito é o cristal.

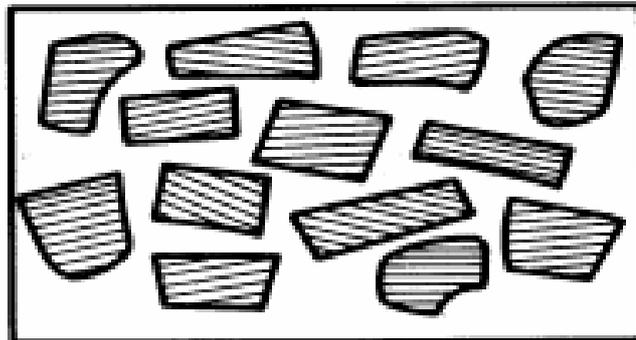


Figura 2.6: Modelo de cristal mosaico.

2.4 – Difração múltipla de Raios-X

O fenômeno de difração múltipla é caracterizado pela existência simultânea de dois ou mais feixes difratados em um monocristal, para um único feixe incidente, ou seja, duas ou mais famílias de planos cristalinos estão simultaneamente em condição de difratar o feixe incidente. O primeiro estudo sistemático da difração múltipla de raios-X (DMRX) foi realizado por Renninger em 1937 [RENNINGER et al., 1937].

A DMRX pode ser representada no espaço real como no espaço recíproco. No espaço real figura 2.7 o fenômeno ocorre quando os planos primários difratam o feixe incidente e outros planos chamados secundários são colocados em condição de difração simultaneamente com o primário, através de uma rotação ϕ do cristal em torno da direção normal aos planos primários. No espaço recíproco, usamos a esfera de Ewald para melhor visualizar este fenômeno [CHANG, 1984], que pode ser compreendido utilizando a geometria desenvolvida por Renninger em que o cristal é alinhado de forma que os planos primários entrem em condição de difração e, em seguida, é feita uma rotação, no ângulo (ϕ), em torno da normal à esses planos. Essa rotação equivale a girar toda a rede recíproca

em torno do vetor \vec{H}_0 e deixar o cristal fixo. Com isso, outros nós que representam planos secundários (h, k, ℓ) irão tocar a esfera de Ewald, ou seja, estes planos entrarão em condição de difração simultaneamente com o plano primário, como pode ser visto na figura 2.8.

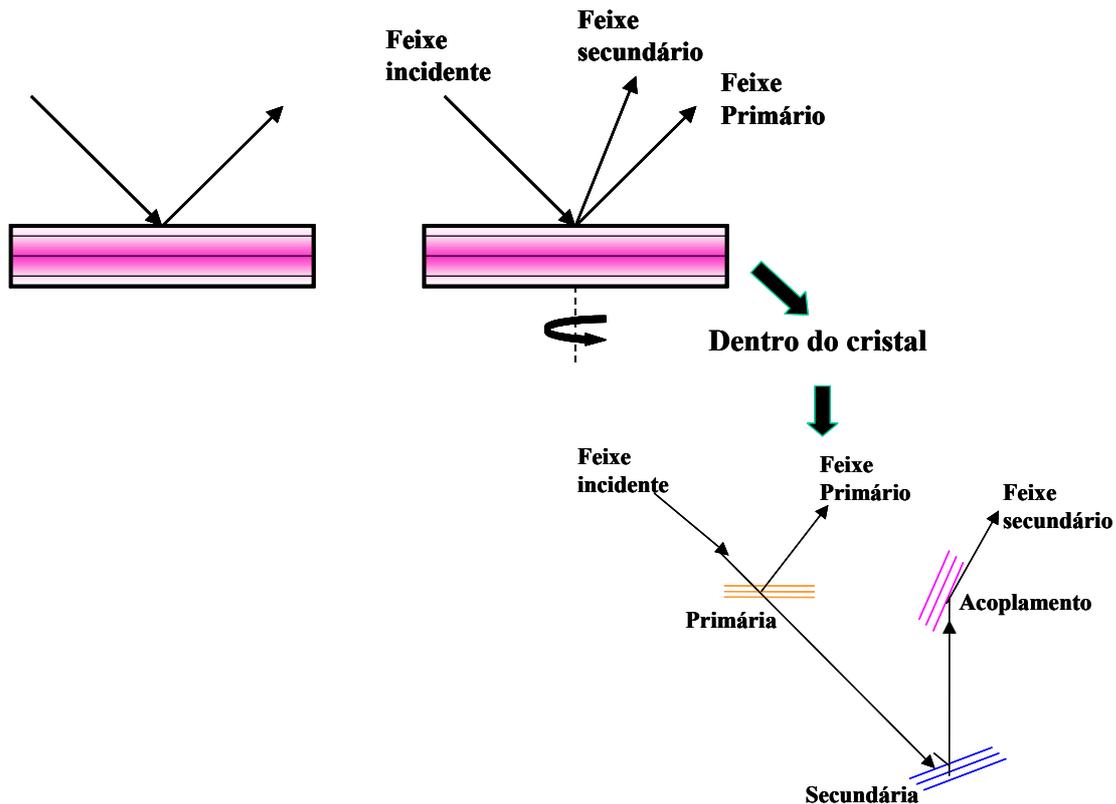


Figura 2.7: Representação da difração de raios-X no espaço real (caso de dois e três feixes).

Em outras palavras, outros planos secundários (h, k, ℓ), representado pelo vetor \vec{H} , entram em condição de difração simultaneamente com os planos primários (h_o, k_o, ℓ_o). Observamos na figura que os nós primários e secundários definem um novo vetor recíproco $\vec{H}_c = \vec{H}_0 - \vec{H}$, que conecta dois nós sobre a esfera de Ewald, chamado vetor recíproco de acoplamento. Portanto, a interação entre as intensidades das reflexões primárias (h_o, k_o, ℓ_o)

e das várias reflexões secundárias (h, k, ℓ) é estabelecida através das reflexões de acoplamento $(h_0 - h, k_0 - k, \ell_0 - \ell)$.

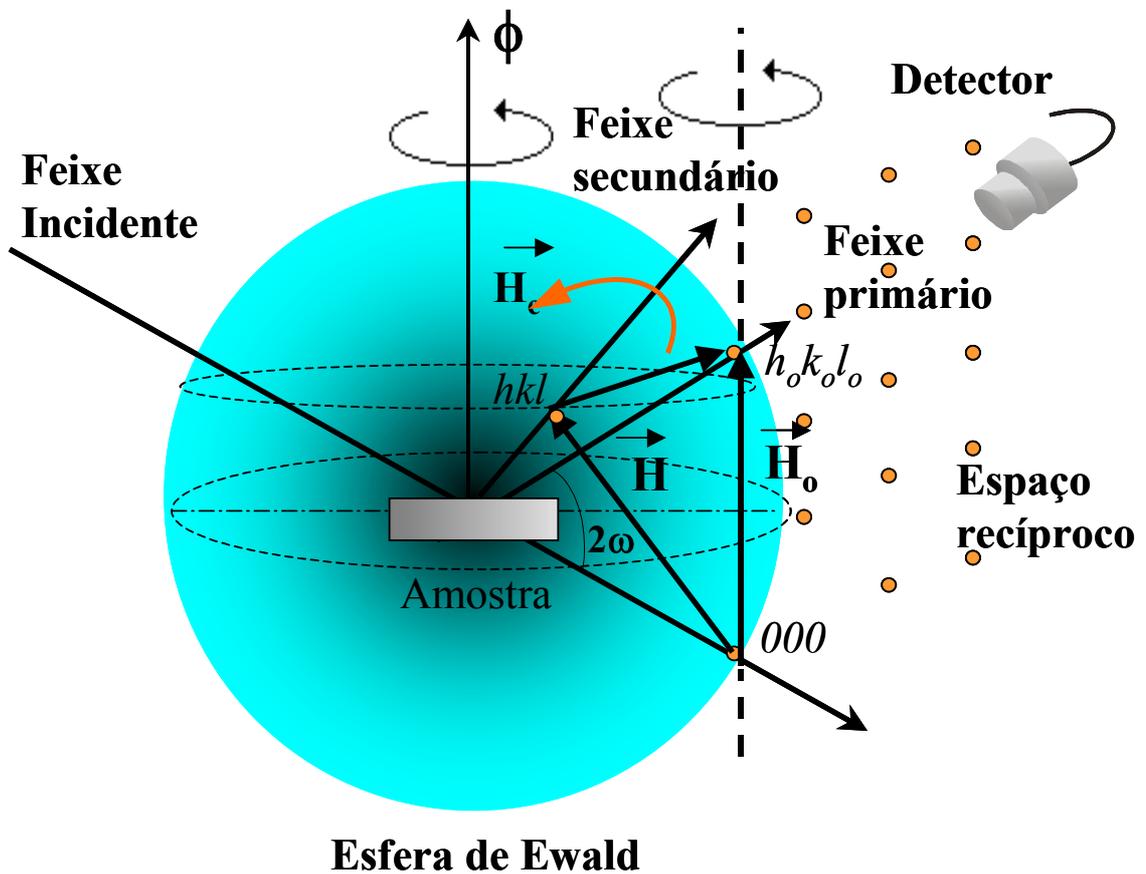


Figura 2.8: Representação da difração de raios-X no espaço recíproco (caso de três feixes).

O registro dessa varredura é o monitoramento da intensidade primária em função do ângulo de rotação da amostra (ângulo ϕ) conhecida como varredura *Renninger* [1937] (diagrama *Renninger*, *Renninger scan*, ou ainda, diagrama de difração múltipla).

Dentro do cristal, durante a rotação ocorrerá a interação entre o feixe primário e os vários feixes secundários, com a conseqüente troca de intensidade entre eles, através dos planos de acoplamento, que são responsáveis por redirecionar as intensidades do feixe secundário para o primário, vice-versa, gerando os picos positivos (*Umweganregung*) ou

picos negativos (Aufhellung). Nas figuras 2.9 e 2.10 é possível observar esses picos positivos e negativos que são as interações entre esses feixes (primário e secundários) dentro do cristal. A partir dessas figuras também é possível observar o padrão característico das varreduras *Renninger*, ou seja, a presença de espelhos de simetria, cujo número está relacionado à própria simetria do vetor primário, e também à rotação em ϕ . Essa última simetria se dá quando um ponto da rede recíproca (secundário) toca a esfera de Ewald nas posições correspondentes a sua entrada e saída.

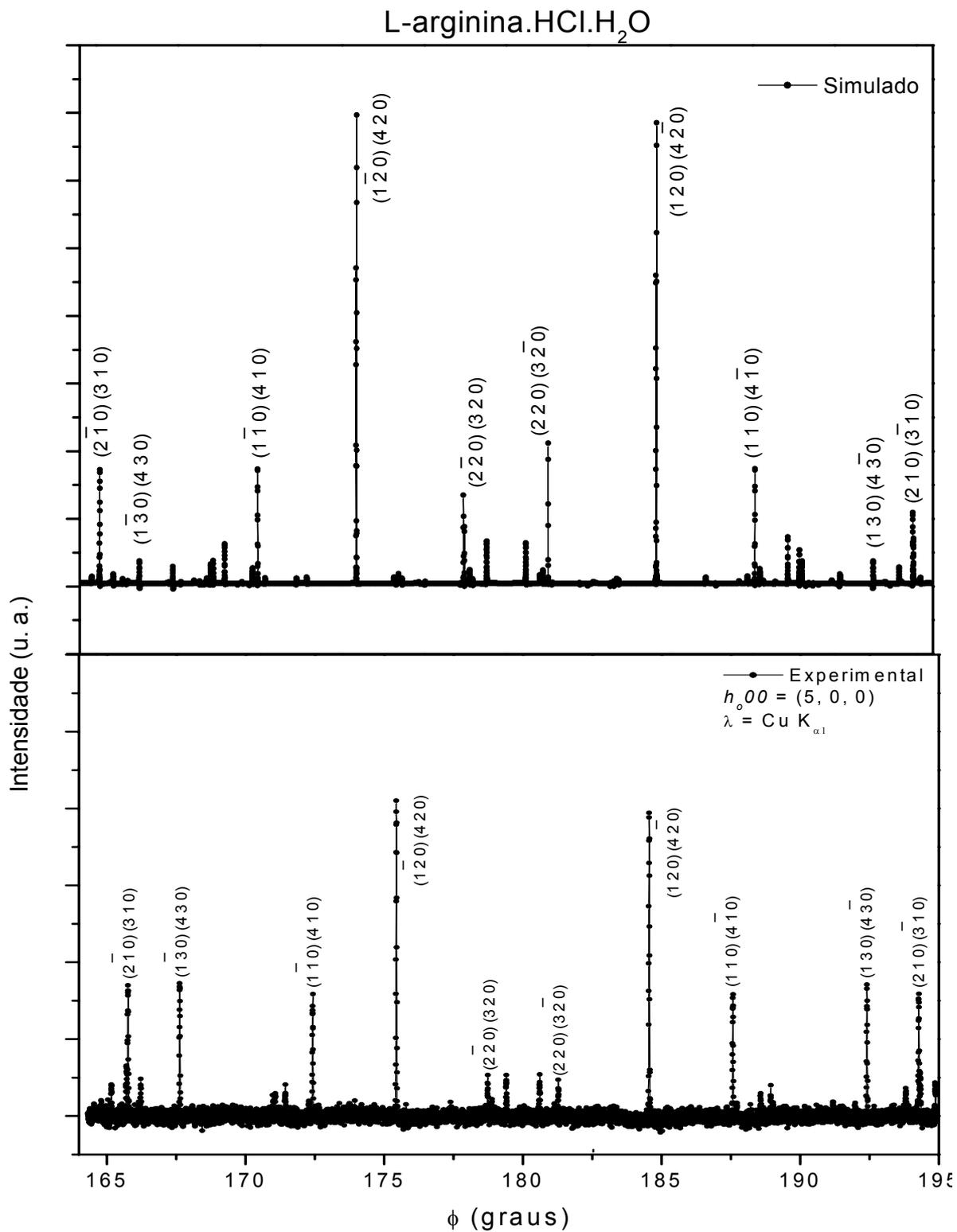


Figura 2.9: Varredura *Renninger* com reflexão primária (500) para L-arginina.HCl.H₂O exibindo o espelho de simetria $\phi = 180^\circ$. Resultado obtido no Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp.

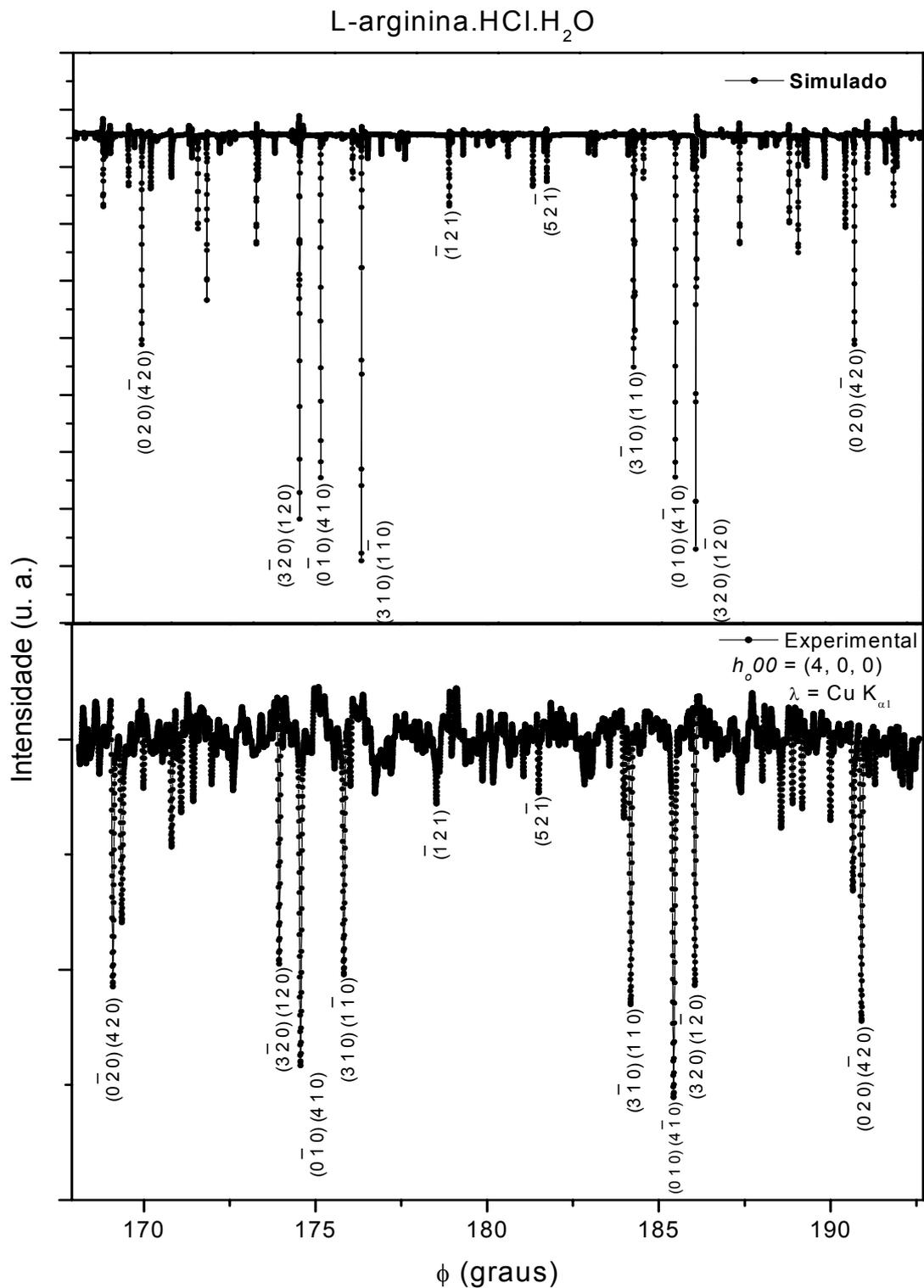


Figura 2.10: Varredura *Renninger* da reflexão primária (400) para L-arginina.HCl.H₂O exibindo o espelho de simetria $\phi = 180^\circ$. Resultado obtido no Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp.

Para a identificação dos índices de Miller das reflexões secundárias e suas respectivas posições angulares, foi usado o programa UMWEG [ROSSMANITH, 1992; 1998; 2000] que além desses cálculos simula a varredura *Renninger*. O programa requer como parâmetros de entrada os parâmetros de rede do material, fontes, comprimento de onda, dados do monocromador, ϕ_{inicial} , ϕ_{final} , ou seja, o intervalo angular da medida, número de passos por grau, grupo espacial, número de átomos, número de posições atômicas, fatores de temperatura, índice de Miller da reflexão primária.

Um dos casos especiais que se apresenta sob condição de extrema assimetria do fenômeno da DMRX é quando o feixe difratado pelos planos secundários propaga-se paralelamente à superfície da amostra, ou seja, o nó secundário toca a esfera de Ewald no plano do equador. Esses casos são chamados de Bragg-superfície (BSD) (do inglês, Bragg Surface Diffraction), e uma representação é mostrada na figura 2.11. Foi demonstrado que a difração múltipla nesse caso de extrema assimetria pode-se extrair o grau de perfeição da superfície da amostra [HAYASHI et al., 1997].

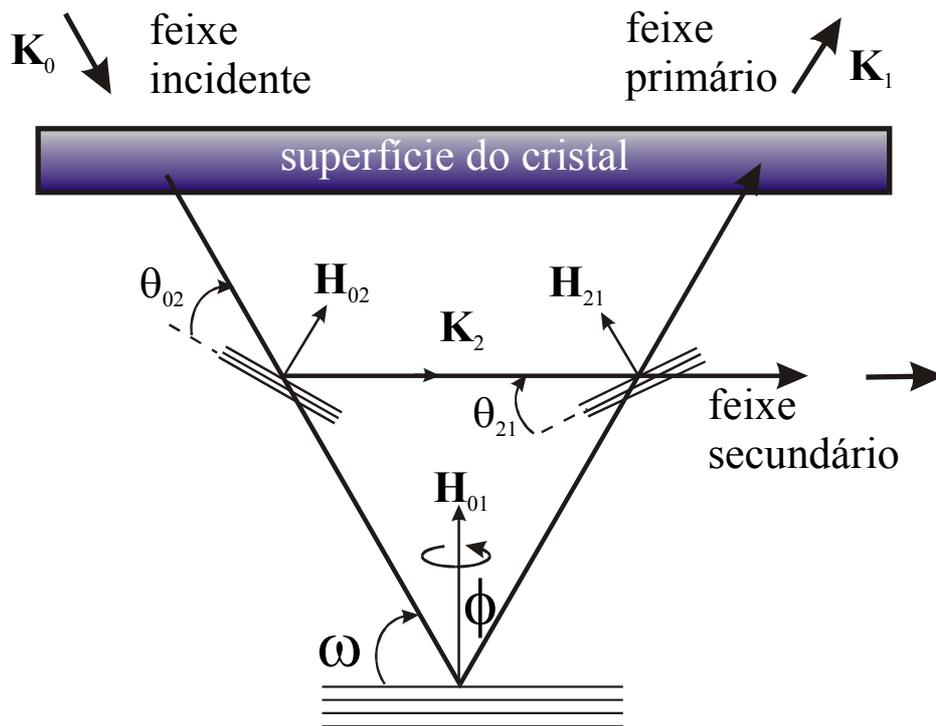


Figura 2.11: Representação de um caso de três-feixes do fenômeno de difração múltipla. A lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos, neste exemplo, 01 e 02. Os planos 21 representam os planos de acoplamento.

Outro tipo de medida realizada na difração múltipla para qualquer caso de três-feixes (caso geral) é uma varredura combinada da normal aos planos primários (eixo ϕ) e do ângulo de incidência aos planos primários (eixo ω), chamada varredura $\omega:\phi$ ou mapeamento $\omega:\phi$. Com esse tipo de medida pode-se fazer um estudo da perfeição cristalina do cristal pelo regime de difração que se enquadra, dinâmico ou cinemático discutido na seção 2.3.2. O que determina o regime de espalhamento em que a difração vai ocorrer é o grau de perfeição do cristal. Sob o regime dinâmico, a transferência de momento (intensidade) dar-se-á através da extinção primária, enquanto que no regime cinemático, a transferência ocorre através da extinção secundária. Sabe-se que a largura à meia altura nas

curvas de isointensidade desses mapas está diretamente relacionada com a perfeição cristalina.

2.5 - Radiação Síncrotron e suas vantagens na DM

A principal matéria-prima utilizada para produzir a luz síncrotron são os elétrons. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é constituído por um acelerador linear com 18 metros de comprimento, onde os elétrons são arrancados de uma placa metálica a partir da ação de radiofrequência e impulsionados em linha reta, num tubo inteiramente vedado e limpo até atingir uma energia de 120 MeV. Mantidos numa trajetória pré-estabelecida, o feixe de elétrons é impulsionado em direção a um acelerador intermediário (booster), com 33 metros de circunferência. Neste acelerador, a energia do feixe é ampliada para 500 MeV (milhões de elétron-volts). Deste acelerador intermediário, o feixe de elétrons é direcionado para o acelerador principal, também chamado tecnicamente de anel de armazenamento de elétrons, com 93 metros de circunferência. Nesta parte do equipamento, o feixe de elétrons alcança a energia de 1,37 GeV (ou seja, um bilhão e trezentos e setenta milhões de elétron-volts).

No anel de armazenamento, doze eletroímãs são as portas de saída da luz síncrotron. Em cada um desses eletroímãs, chamados dipolos, a ação de um campo magnético desvia a trajetória do feixe de elétrons e é neste momento que se produz raios-X, como pode ser observado na figura 2.12. A cada um dos dipolos podem ser acopladas duas linhas de luz, instrumento científico que permite aos cientistas ter acesso à luz produzida pela fonte síncrotron. Atualmente o LNLS é composto por 11 linhas de luz planejadas para atender necessidades de pesquisas.

A aplicação da difração múltipla associada às características especiais da radiação síncrotron amplifica o seu já grande potencial, dentre os quais pode-se destacar:

- (1) Alto brilho e alta intensidade, podendo-se analisar reflexões fracas que dificilmente aparecem em experimentos com radiação produzida por tubos convencionais de raios-X;
- (2) Feixe paralelo com baixa divergência angular, que permite a determinação da largura intrínseca de cristais pelos picos de difração;
- (3) Grande comprimento de coerência do feixe paralelo, que pode permitir topografia usando difração múltipla com alta resolução;
- (4) Espectro grande em energia/comprimento de onda, que pode ser selecionado por monocromadores;
- (5) Alto nível de polarização;
- (6) instrumental.

Combinando todas essas vantagens, a DMRX associada à radiação síncrotron tem sido usada como uma sonda para o estudo de vários materiais.

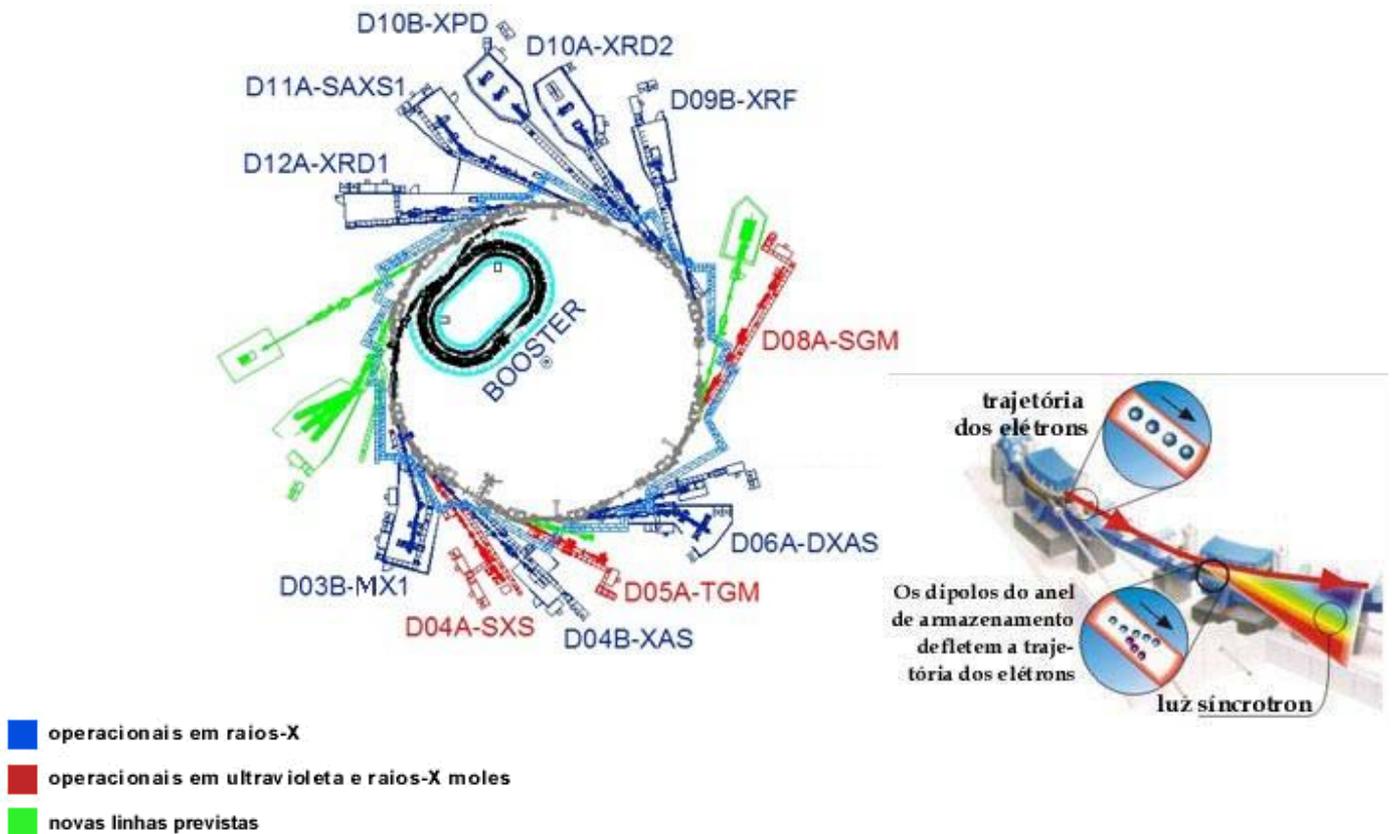


Figura 2.12: Mapa das linhas de luz, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.

2.6 - Posição dos picos de difração Múltipla em uma Varredura Renninger

A posição angular β' , numa varredura *Renninger*, de um pico de DMRX correspondente a um plano (hkl) qualquer pode ser determinada em termos de uma expressão que envolva o ângulo ϕ_0 (ângulo entre as projeções do vetor recíproco secundário e o feixe de incidência primário perpendiculares ao vetor recíproco primário, antes de entrar em condição de difração), ϕ_{IN} (ângulo de entrada do nó na esfera de Ewald) e ϕ_{OUT} (ângulo de saída do nó na esfera de Ewald).

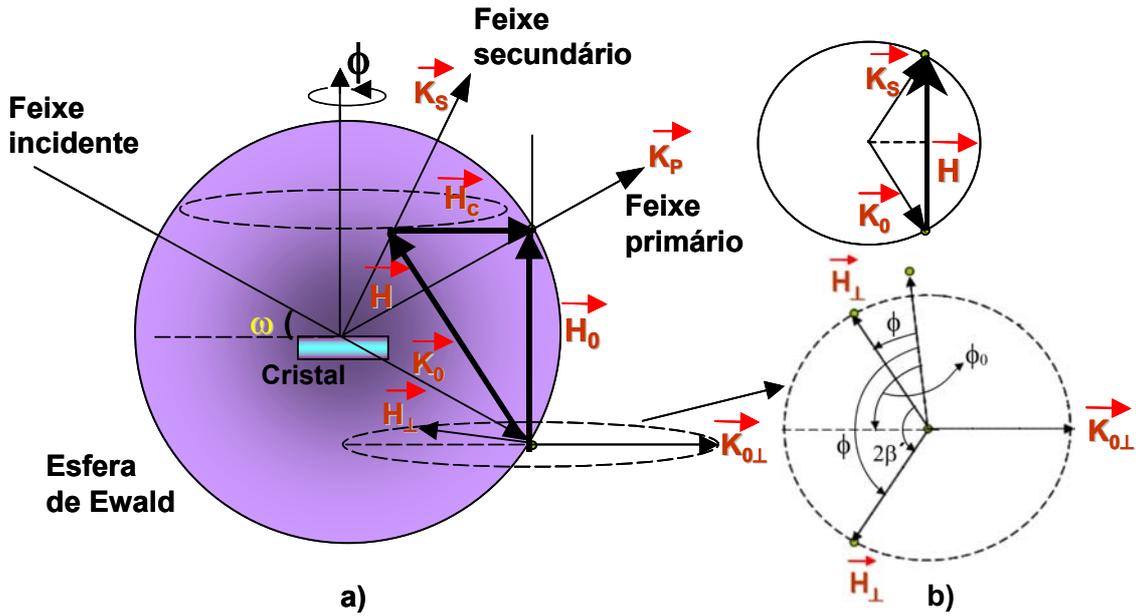


Figura 2.13: a) Representação da difração múltipla de raios-X para o caso de três feixes. b) Esquema mostrando as componentes dos vetores \vec{H} e \vec{K}_0 perpendiculares ao vetor \vec{H}_0 .

Seguindo o trabalho de Cole, Chambers e H. Dunn [COLE et al., 1962], pela figura 2.13 é possível demonstrar que o $\cos \beta'$, para um comprimento de onda fixo, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\cos \beta' = -\frac{\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_{0\perp}}{|\vec{H}_\perp| |\vec{K}_{0\perp}|}, \quad (2.6.1)$$

onde $\vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{H}_\parallel$ e $\vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 - \vec{K}_{0\parallel}$.

Sabendo que $\vec{H}_\parallel = \left(\vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0$ e $\vec{K}_{0\parallel} = -\frac{\vec{H}_0}{2}$

são as componentes dos vetores \vec{H} e \vec{K}_0 paralelas ao vetor primário \vec{H}_0 , então

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \left(\vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{\vec{H}_0^2} \right) \vec{H}_0, \quad (2.6.2)$$

$$\vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2}. \quad (2.6.3)$$

Substituindo as equações (2.6.2) e (2.6.3) na equação (2.6.1), temos que:

$$\cos \beta' = - \frac{\vec{H} \cdot \vec{K}_0 + \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2} - \left(\vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{\vec{H}_0^2} \right) \vec{H}_0 \cdot \vec{K}_0 - \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2}}{\sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2} \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}}. \quad (2.6.4)$$

Da Figura 2.13 (b), vemos que

$$\vec{H} \cdot \vec{K}_0 = -\frac{H^2}{2}, \quad (2.6.5)$$

$$\vec{H}_0 \cdot \vec{K}_0 = -\frac{H_0^2}{2}. \quad (2.6.6)$$

Agora, substituindo as equações (2.6.5) e (2.6.6) em (2.6.4), obtemos a equação para a posição angular do pico secundário de difração múltipla na varredura Renninger

$$\cos \beta' = \frac{1}{2} \frac{(H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0)}{\sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2} \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}}. \quad (2.6.7)$$

Para qualquer sistema cristalino, usamos um vetor qualquer \vec{H}_{hkl} da rede recíproca, dado por:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (2.6.8)$$

onde os vetores recíprocos \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são definidos em termos de dois diferentes vetores do espaço real:

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V}(\vec{b} \times \vec{c}), \quad (2.6.9)$$

$$\vec{b}^* = \frac{1}{V}(\vec{c} \times \vec{a}), \quad (2.6.10)$$

$$\vec{c}^* = \frac{1}{V}(\vec{a} \times \vec{b}), \quad (2.6.11)$$

sendo V o volume da célula unitária cristalina, $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$. Então, qualquer vetor recíproco é função dos parâmetros de rede que definem a célula unitária $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$.

Logo,

$$\cos \beta' = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma). \quad (2.6.12)$$

Para um dado plano (hkl), o ângulo de giro ϕ é dado por $\phi = \phi_0 \mp \beta'$. Nota-se que $2\beta'$ é o ângulo de rotação que o vetor \vec{H}_\perp executa desde a sua entrada na esfera de Ewald até a sua saída.

Escolhendo devidamente um vetor de referência \vec{H}_{Ref} . (perpendicular a \vec{H}_o), podemos determinar o ângulo ϕ_0 que é dada pela equação:

$$\text{Cos}\phi_0 = \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_{Ref}}{\sqrt{H^2 - H_{||}^2} |H_{ref}|}. \quad (2.6.13)$$

A partir dessa teoria foram desenvolvidos programas que permitem a indexação da varredura *Renninger* introduzindo alguns parâmetros de entrada tais como: parâmetros de rede do cristal, o comprimento de onda da radiação incidente, reflexão primária e a direção de referência, para gerar uma tabela contendo a indexação dos picos secundários e de acoplamento e as suas respectivas posições angulares, ordenadas em valores angulares, além dos valores para o ângulo β' .

Outros casos importantes acontecem quando os ângulos de entrada e saída do feixe secundário na esfera de Ewald são pequenos, casos esse, que apresentam alta sensibilidade às pequenas distorções na célula unitária. Como mostrado por dos Santos [DOS SANTOS, 2006], utilizando a equação da posição do pico, equação (2.6.7), é possível fazer um estudo da sensibilidade do ângulo β' na determinação do parâmetro de rede. Para o caso do cristal monoclinico com reflexão primária (h_00) a expressão reduzida de (2.6.7) fica sendo:

$$\text{Cos}\beta' = \frac{\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{(-ch + al \cos[\beta])(c(-h + h_o) + al \cos[\beta]) \csc[\beta]^2}{c^2 a^2}}{\sqrt{\left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) \left(\frac{4}{\lambda^2} - \frac{h_o^2 \csc[\beta]^2}{a^2}\right)}}. \quad (2.6.14)$$

Na difração múltipla como o ϕ é medido, a sensibilidade foi definida como o quociente da variação da resposta do instrumento $\Delta\phi = \Delta\beta'$ pela variação correspondente ao estímulo $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta\beta$, logo:

$$-Tg\beta' \Delta\beta' = \frac{\partial f / \partial a}{f} \Delta a + \frac{\partial f / \partial b}{f} \Delta b + \frac{\partial f / \partial c}{f} \Delta c + \frac{\partial f / \partial \beta}{f} \Delta\beta \quad (2.6.15)$$

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta a} = \frac{\text{Cos}(\beta')}{\text{Sen}(\beta')} \left(\text{Csc}[\beta] (4b^2ca^3l(2h-h_0) \text{Cot}[\beta] - c^2a^2(8b^2h(h-h_0) + k^2h_0^2\lambda^2) \text{Csc}[\beta] - b^2h_0^2(a^2l^2 + c^2h(-h+h_0))\lambda^2 \text{Csc}[\beta]^2) / \right. \\ \left. (a(4a^2 - h_0^2\lambda^2) \text{Csc}[\beta]^2)(c^2a^2k^2 + b^2 \text{Csc}[\beta](c^2a^2k^2 + b^2 \text{Csc}[\beta](ca(-2h+h_0) \text{Cot}[\beta] + (a^2l^2 + c^2h(h-h_0)) \text{Csc}[\beta]))) \right)$$

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta b} = \frac{\text{Cos}(\beta')}{\text{Sen}(\beta')} \left(\frac{k^2(c^2(-a^2k^2 + 2b^2h(h-h_0)) + 2b^2ca(-2h+h_0) \text{Cos}[\beta] + a^2(c^2k^2 + 2b^2l^2) \text{Cos}[2\beta] \text{Csc}[\beta]^2)}{2b^3a^2(c^2k^2 + b^2l^2) \left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{(-ch+al \text{Cos}[\beta])(c(-h+h_0) + al \text{Cos}[\beta]) \text{Csc}[\beta]^2}{c^2a^2} \right)} \right) \quad (2.6.16)$$

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta c} = \frac{\text{Cos}(\beta')}{\text{Sen}(\beta')} \left(\frac{b^2 \left(\frac{l}{c^2k^2 + b^2l^2} - \frac{2a(2al + c(-2h+h_0) \text{Cos}[\beta])}{c^2a^2k^2 + 2b^2(a^2l^2 + c^2h(h-h_0) + 2b^2ca(-2h+h_0) \text{Cos}[\beta] - c^2a^2k^2 \text{Cos}[2\beta])} \right)}{c} \right)$$

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta\beta} = \frac{\text{Cos}(\beta')}{\text{Sen}(\beta')} \left(\frac{1}{2} \left(-\text{Cot} \left[\frac{\beta}{2} \right] + \frac{4ca(b^2l(2h-h_0) + 2cak^2 \text{Cos}[\beta] \text{Sen}[\beta])}{c^2a^2k^2 + 2b^2(a^2l^2 + c^2h(h-h_0) + 2b^2ca(-2h+h_0) \text{Cos}[\beta] - c^2a^2k^2 \text{Cos}[2\beta])} + \frac{8a^2 \text{Cos}[\beta]}{h_0^2\lambda^2 \text{Csc}[\beta] - 4a^2 \text{Sen}[\beta]} + \text{Tg} \left[\frac{\beta}{2} \right] \right) \right)$$

Destas equações temos que a, b, c, β e λ são constantes, então a sensibilidade depende essencialmente da cotangente de β' . Nota-se que quanto menor o valor de β' , maior a variação de ϕ , ou seja, a utilização de picos secundários que tenham β' pequeno promove a capacidade de detectar uma pequena variação de a, b, c e β através de uma

grande variação na posição do pico na VR, e conseqüentemente, a determinação desse parâmetro de rede com mais precisão.

2.6.1 - Posição do pico de difração múltipla para L-arginina.HCl.H₂O

No caso particular da L-arginina.HCl.H₂O:Fe, a direção escolhida para aplicar o campo elétrico foi o eixo $\vec{b} \equiv [010]$. Desta forma podemos obter os coeficientes piezelétricos referentes a cada família de planos. Sendo o cristal monoclinico, o ângulo β entre os vetores \vec{a} e \vec{c} da célula unitária é diferente de 90°, logo o produto escalar entre os dois vetores é dado por

$$\vec{a} \cdot \vec{c} = ac \cos \beta . \quad (2.6.17)$$

Reescrevendo os vetores da rede recíproca primária H_0 e secundários H_{hkl} e seus respectivos índices (h_0k) e (hkl) para este caso, temos:

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a \sin \beta} \hat{a} + \frac{k_0}{b} \hat{b} + \frac{l_0}{c \sin \beta} \hat{c} \quad \text{e} \quad \vec{H}_{hkl} = \frac{h}{a \sin \beta} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{l}{c \sin \beta} \hat{c} . \quad (2.6.18)$$

Considerando ($h_0 00$) como primária, a posição do pico de difração múltipla para um cristal monoclinico é dado por:

$$\cos \beta' = \frac{\lambda \left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{(-ch + al \cos \beta)(c(-h + h_0) + al \cos \beta) \csc^2[\beta]}{c^2 a^2} \right)}{\sqrt{\left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \left(4 - \frac{h_0 \lambda^2 \csc^2[\beta]}{a^2} \right)}} = f(a, b, c, \beta). \quad (2.6.19)$$

Para encontrar uma relação da deformação na rede com a posição do pico de difração múltipla devemos diferenciar o lado esquerdo da equação (2.6.19) em função de a , b , c e β , então:

$$-\sin \beta' \Delta \beta' = \left. \frac{\partial f}{\partial a} \right|_{hkl} \Delta a + \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{hkl} \Delta b + \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{hkl} \Delta c + \left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{hkl} \Delta \beta. \quad (2.6.20)$$

Em posse das variações dos parâmetros de rede, podemos calcular os valores dos coeficientes piezelétricos, pois temos equações (2.2.33), (2.2.34), (2.2.35) e (2.2.36) relacionando essas variações nos parâmetros de rede com os coeficientes piezelétricos. Para isso, escolhemos uma reflexão primária e quatro reflexões secundárias quaisquer para resolver um sistema de equações lineares. E finalmente podemos encontrar os valores dos coeficientes piezelétricos.

Foi determinado o coeficiente piezelétrico d_{21} utilizando curva de “rocking”, confirmando a confiabilidade da (DMRX), deduzido abaixo.

Como a primária é $(h_0 00)$ a variação no parâmetro a também pode ser dada pela lei de Bragg

$$\lambda = 2d \operatorname{Sen} \omega \Rightarrow \lambda = \frac{2a \operatorname{Sen} \beta \operatorname{Sen} \omega}{h}, \quad (2.6.21)$$

onde, $d = \frac{a \operatorname{Sen} \beta}{h}$ e $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0$, pois a radiação incidente não apresenta variação espectral.

Logo,

$$\frac{\Delta a}{a} = -\operatorname{Cot}(\omega^{hoo}) \Delta(\omega^{hoo}) - \operatorname{Cot}(\beta) (\Delta \beta). \quad (2.6.22)$$

Somando as equações (2.2.33) e (2.2.36), obtemos:

$$d_{21} = \frac{-\operatorname{Cot}(\omega) \Delta(\omega)}{E_y}. \quad (2.6.23)$$

2.7 – Topografia em condição de DMRX

Aqui pretendemos aplicar a DMRX na visualização de defeitos internos [BOWEN et al., 2002] do cristal de L-arginina.HCl.H₂O, crescidos pelo método de evaporação lenta, que possam estar presentes no volume do cristal utilizando as características especiais da radiação síncrotron. Esses defeitos são gerados durante e após o crescimento, onde a quantidade e o número de defeitos vão depender do processo e das condições de crescimento e podem influenciar nas suas características ópticas. Sendo utilizado como conversor de frequência em laser de Nd:YAG [MONACO et al.,1987].

Considerando que no fenômeno da DMRX a ocorrência simultânea de feixes provenientes de diversos planos cristalinos (planos secundários) é intrínseca a técnica, pode-se, posicionando corretamente o filme fotográfico, obter imagens dos diversos defeitos existentes nesses planos, originados no crescimento [CAMPOS et al, 1998]. Esse método foi reportado inicialmente por Chang [CHANG, 1982] para o estudo de defeitos em cristais utilizando um arranjo de duplo-cristal para múltiplos-feixes. O posicionamento do filme é estimado por um programa de cálculo, fundamentado na esfera de Ewald, desenvolvido por Morelhão, [MORELHÃO et al., não publicado], executado somente no sistema operacional Linux. O experimento pode ser visualizado no esquema da figura 2.14.

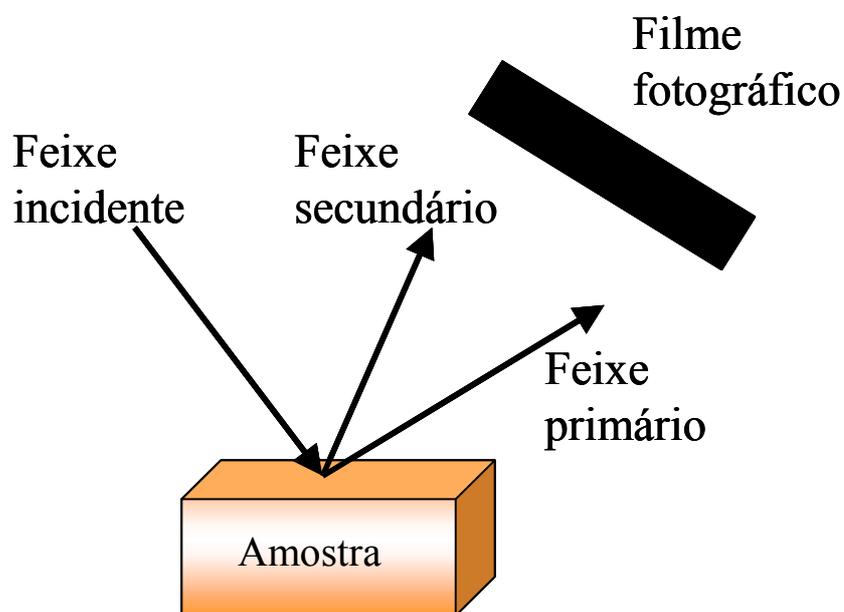


Figura 2.14: Representação do esquema do caso de três feixes e a posição do filme fotográfico.

Experimental

Neste capítulo, são descritas as amostras utilizadas nesse trabalho, com apresentação de suas características cristalográficas. Posteriormente são apresentadas as geometrias das montagens utilizadas para as medidas com radiação síncrotron (Estação XRD-1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP) e convencional (Laboratório de Difração de Raios-X – IFGW/UNICAMP). Depois, apresenta-se o método de aplicação do campo elétrico e, finalmente os cuidados necessários durante a revelação dos filmes fotográficos.

3.1- Amostras

3.1.1- Crescimento do cristal de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com Fe.

Os cristais puros e dopados foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelo método de evaporação lenta com semente.

- Preparação dos cristais puros.

No método da evaporação lenta, uma solução saturada é preparada dissolvendo-se uma quantidade de soluto (no caso, L-arginina.HCl.H₂O) em uma determinada quantidade de solvente (água destilada). O pH medido desta solução foi de 5. Após a dissolução, foi colocada uma semente (pequeno cristal crescido previamente) dentro da solução e, em

seguida, a solução foi parcialmente vedada com um plástico que contém alguns orifícios. Após isso, essa solução é levada para uma sala de crescimento de cristais com a temperatura mantida constante em 22°C, para que a água evapore e provoque uma supersaturação. Como foi colocada uma semente dentro da solução, favorecendo o crescimento de somente um cristal grande. Essa semente tem o objetivo de fazer com que não apareçam outros cristais dentro da solução, favorecendo o crescimento de cristais grandes. A figura 3.1.3 mostra uma foto do monocristal de L-arginina.HCl.H₂O puro.

- Preparação dos cristais dopados com Fe³⁺

Para obter os cristais dopados com Fe³⁺, também foi preparada uma solução saturada dissolvendo-se uma quantidade de L-arginina.HCl.H₂O em uma determinada quantidade de água destilada, mas, após a dissolução, foi adicionado 5% em massa de FeCl₃ à solução. O pH medido desta solução foi de 4.. Em seguida foi colocada uma semente de L-arginina.HCl.H₂O dopada com Fe³⁺, dentro da solução. Depois disso, a solução foi parcialmente vedada com um plástico contendo alguns orifícios e, em seguida, foi levada para sala de crescimento com a temperatura mantida constante em 22°C. A figura 3.1.3 mostra uma foto do monocristal de L-arginina.HCl.H₂O dopado com Fe³⁺. É importante notar a mudança na coloração do cristal dopado com Fe³⁺ em relação ao cristal puro.

3.1.2- Fotos das salas de crescimento de cristais



Figura 3.1: Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da UFC.

3.1.3- Fotos dos cristais

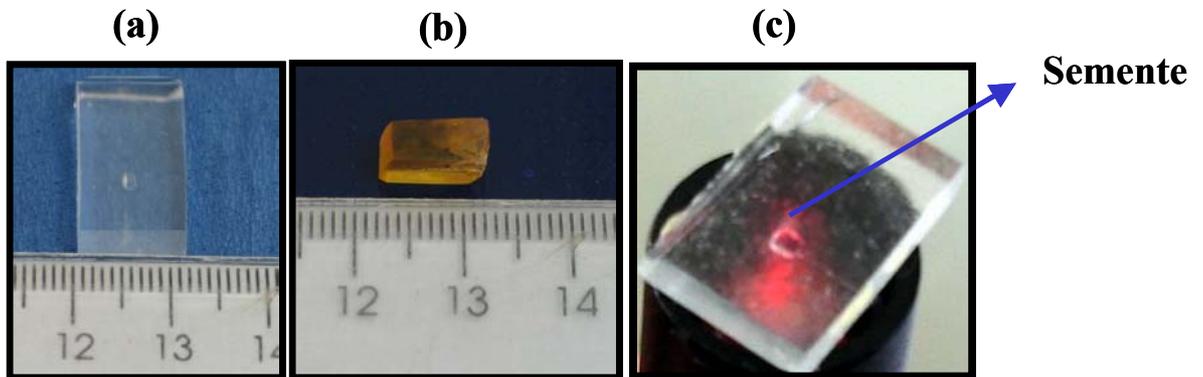


Figura 3.2: (a) Cristais de L-arginina.HCl. H₂O pura; (b) L-arginina.HCl. H₂O:Fe (5%) utilizados no experimento e (c) evidencia a semente do cristal de L-arginina.HCl.H₂O pura.

3.2- Dados estruturais da L-arginina HCl

A figura 3.3 mostra a projeção da estrutura do cristal de L-arginina.HCl.H₂O, no plano (0 1 0). A estrutura cristalina da L-arginina.HCl.H₂O se apresenta na forma de íon dipolar também conhecida como forma zwitterion, ou seja, o grupo carboxílico perde um próton para ligar-se ao grupo amino, formando a amônia. Outro fator bastante interessante mencionado em um trabalho do Mukerji [MUKERJI et al., 1999] é a força da ponte de hidrogênio entre o íon cloro e o grupo guanidil, que influencia enormemente nos valores dos módulos de Young e nos coeficientes piezelétricos quando comparado com a L-arginina dopada.

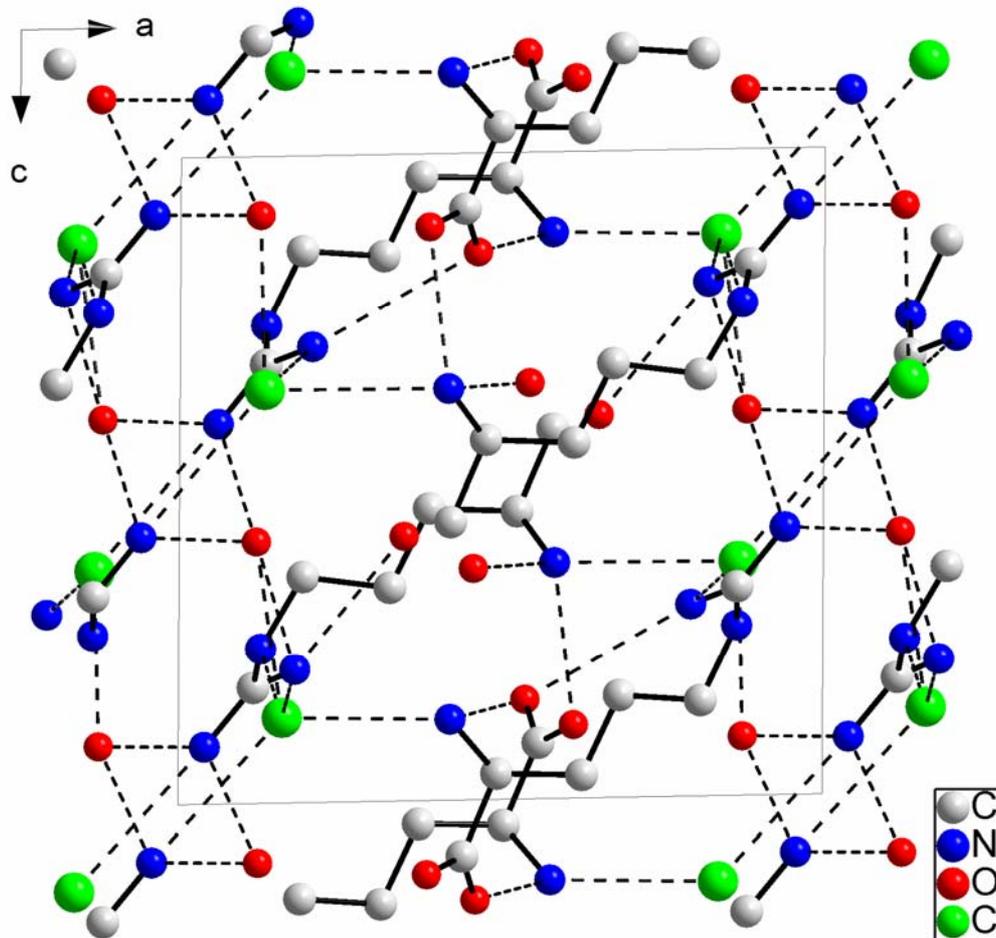


Figura 3.3: Projeção no plano (010) da estrutura do cristal de L-arginina.HCl.H₂O. As linhas pontilhadas representam pontes de hidrogênio.

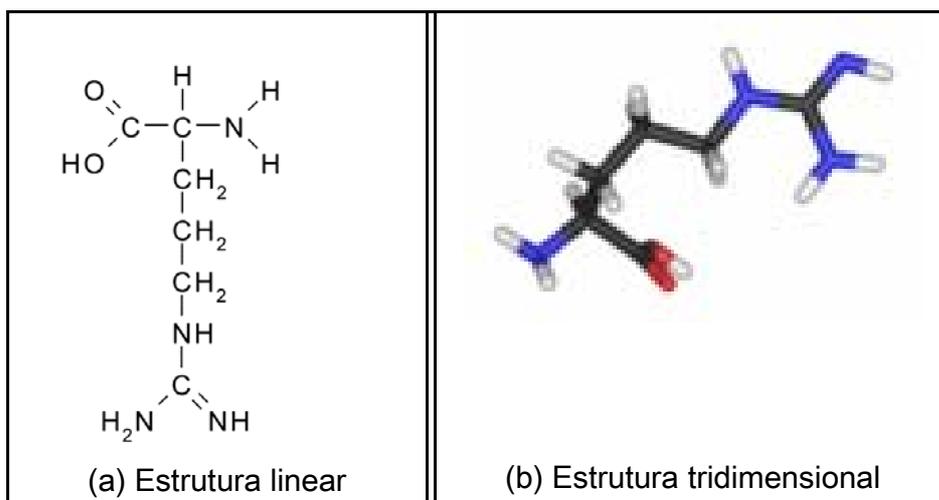


Figura 3.4: (a) Estrutura linear e (b) Estrutura tridimensional da L-arginina.

Tabela 3.1: Características dos cristais de L-arginina HCl [DOW et al., 1970].

L-arginina.HCl.H₂O	
Fórmula química	C₆H₁₄N₄O₂.HCl.H₂O
Simetria da célula unitária:	Monoclínica
Grupo espacial:	P2 ₁
Grupo pontual:	2
Parâmetros de rede:	a = 11,044 Å b = 8,481 Å c = 11,214 Å $\beta = 91,31^\circ$
Eixo polar:	$\vec{b} \equiv [010]$
Moléculas / célula unitária	2
Extensões para possíveis reflexões	hkl: Sem restrições h0l: Sem restrições 0k0: k=2n

3.3- Caracterização da L-arginina HCl e L-arginina.HCl : Fe (5%) por difratometria de raios-X em amostras policristalinas

As medidas dos padrões de difração nos cristais da L-arginina.HCl e L-arginina.HCl : Fe(5%) foram realizadas em um difratômetro para amostras policristalinas de raios-X da marca PHILIPS modelo X'Pert MRD instalado no Laboratório de Difração de raios-X (LDRX) do Instituto de Física da Unicamp, observado na figura 3.5. Neste experimento foi usada radiação de cobre CuK_α ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), operando com 40KV e 40mA. Os padrões de difração foram obtidos no modo de varredura por passos, na região de $2\theta = 15 - 50^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ e com tempo de contagem de 8 seg/passos. A geometria utilizada foi Bragg-Brentano.

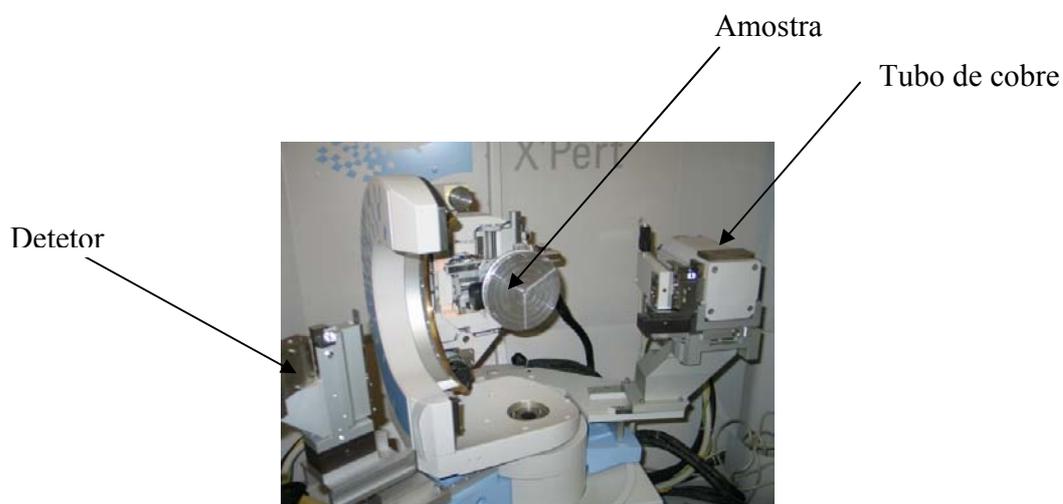


Figura 3.5: Equipamento X'Pert MRD instalado no Laboratório de Difração de raios-X da Unicamp.

O Método Rietveld [YOUNG, 1993] é um método de refinamento de estruturas cristalinas analisadas sob a forma de pó. O programa utilizado para a análise Rietveld utilizado neste trabalho foi o DBWS-9807 [YOUNG et al., 2000] escrito na linguagem

Fortran IV, que tem como *input* um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada. Dentro deste arquivo existem seqüências de códigos, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. Durante o refinamento obedecemos a seguinte ordem: em primeiro lugar foram refinados o fator de escala, deslocamento da posição da amostra, parâmetros de background, W e os parâmetros de assimetria NA e NB e direção preferencial. Em seguida foram refinados os parâmetros de rede (a, b, c), posições atômicas, parâmetros térmicos isotrópicos, V e por último U.

3.4- Orientação, corte e polimento

Os cristais de L-arginina.HCl.H₂O e L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%) crescidos a partir de soluções aquosas apresentam naturalmente duas faces (100) e (001) que são logo identificadas pelo hábito de crescimento, o que o torna fácil de serem cortadas. A face (010), também foi fácil de ser obtida. Todas as faces do cristal foram identificadas no difratometro de raios-X da marca Rigaku com uma geometria Bragg-Brentano onde o tubo de raios-X utilizado foi o de cobre (Cu) no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

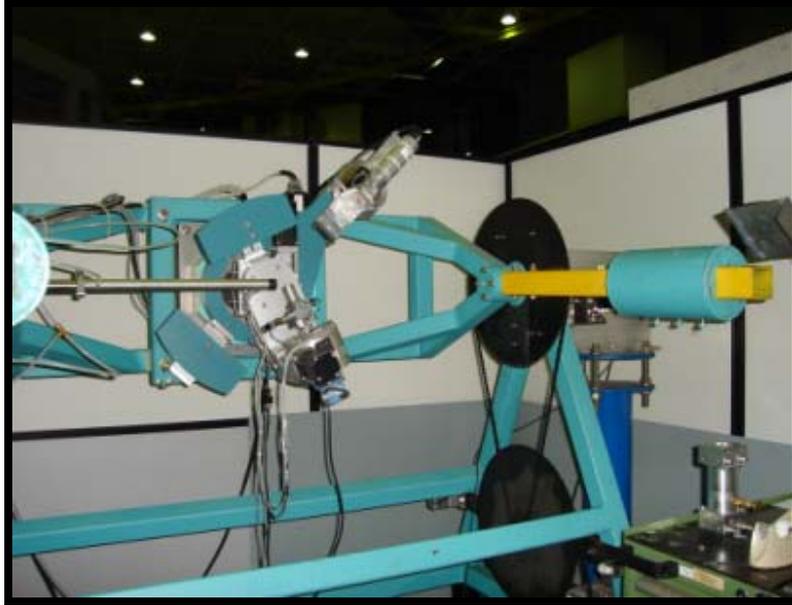
Após a identificação das faces dos cristais, estas foram cortadas numa serra a disco (South Bay Technology, DWH 3102). Para evitar o aquecimento no cristal pelo atrito foi usado um lubrificante, um óleo mineral (óleo “Singer”) para dissipar o calor gerado nesta operação. O polimento dos cristais é constituído por duas etapas: (i) **debaste**, onde usamos uma lixa, para eliminar as imperfeições e riscos nas superfícies do cristal, fazendo com que suas faces ficassem paralelas. (ii) **lapidação**, esse é um processo de ajuste fino, onde

usamos a pasta de diamante com uma granulometria de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, eliminando os defeitos superficiais. É importante mencionar que para as medidas de topografias não foi utilizado o corte nem o polimento nas faces dos cristais, usamos a face natural.

3.5- Medidas de Difração Múltipla com Radiação Síncrotron

As medidas de DMRX com radiação síncrotron foram realizadas na estação XRD-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP. O goniômetro Huber (3 – eixos: ω , 2θ e ϕ), mostrado nas figuras 3.6 (a) e 3.6 (b), foi fixo numa mesa confeccionada no LNLS (em verde) que possui a liberdade de rotação entre 0 e 90° no eixo χ , e que, além disso, permite realizar medidas com mudança na polarização do feixe incidente. Uma grande vantagem encontrada nesse difratômetro é a obtenção de varreduras *Renninger* de alta resolução com passo mínimo de $0,0005^\circ$ em ϕ , e medidas em ω com passos mínimo de $0,0002^\circ$. Os 4 graus de liberdade de rotação da amostra (ω , ϕ , 2θ e χ) além de dois eixos fixos na cabeça goniométrica, capacitam o usuário a fazer um alinhamento completo do plano primário do cristal. As características da infra-estrutura instrumental disponível na estação XRD-1 e feixe de raios-X estão listados na tabela 3.2.

(a)



(b)

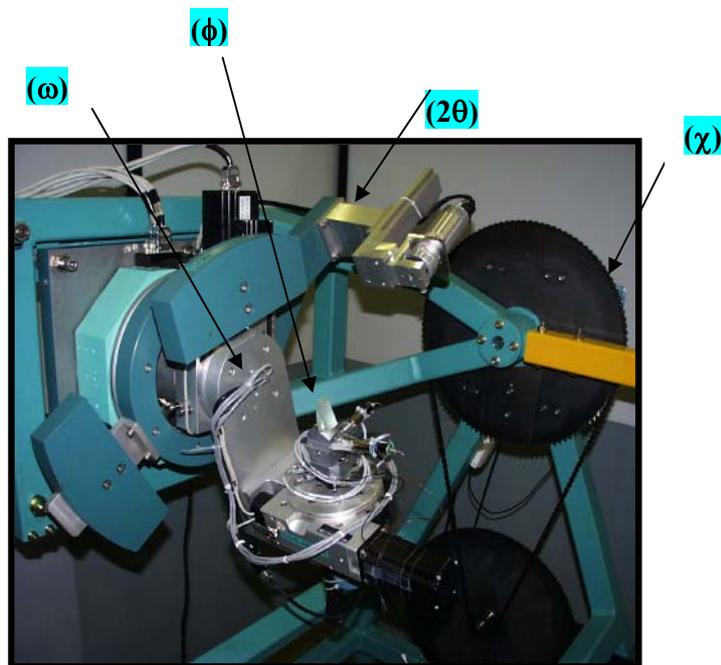


Figura 3.6 (a): Goniômetro de quatro eixos. **(b):** Localização dos eixos utilizados no experimento usado na estação XRD1 do LNLS

Tabela 3.2: Característica da estação XRD-1

Fonte de radiação	Ímã D12 (4°) $\sigma_y = 0,263\text{mm}$ fluxo da amostra: 2×10^9 fótons/s.mrad @ 8KeV .
Monocromador	Dois- (2c)(1) e quatro- (4c)(2) cristais com saída constante; faixa de energia: Si(111) (2d = 6,271 Å): 2,01-15 KeV Si(220) (2d = 3,84 Å): 3,3-18,5 KeV Ge(111) (2d = 6,53 Å): 1,92-15KeV
Sistema focalizante	Focalização sagital (10 mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C).
Goniometria	Difratometria de múltiplos eixos (monocristais e multicamadas) e difratometria θ -2 θ (policristais)
Detectores	Cintilador, detector pin-diode, câmara de ionização, detector rápido.

3.6- Aplicação do Campo Elétrico

A Figura 3.7 mostra o esquema para a aplicação do campo elétrico na amostra. O campo foi gerado por uma fonte variável de tensão DC de baixa corrente elétrica. A área maior do cristal foi pintada com tinta prata e foram também colocados os eletrodos, de forma a estabelecer um campo elétrico uniforme no interior da amostra. A espessura do cristal utilizado no experimento foi de 1,53mm.

Ainda na Figura 3.7, são mostrados os ângulos de incidência (ω) e o de rotação (ϕ) da amostra. O vetor \vec{n} é a normal aos planos primários escolhidos, \vec{E} é a direção de aplicação do campo elétrico, \vec{R}_{ef} representa o vetor de referência.

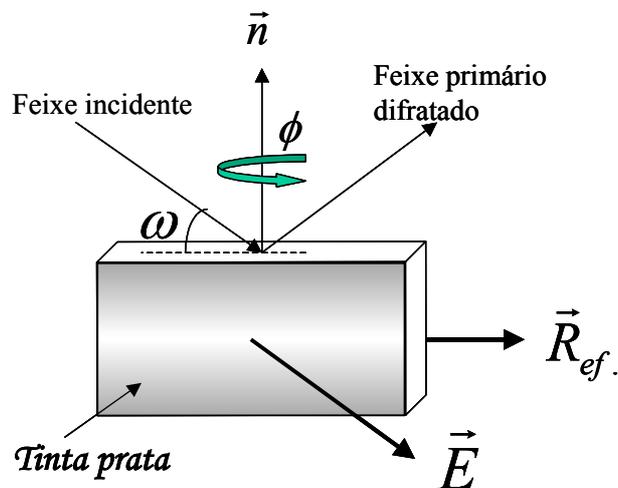


Figura 3.7: Esquema para a aplicação de campo elétrico.

3.7-Medidas de topografia de raios-x sob condição de difração múltipla

As medidas de topografia foram realizadas também na estação XRD-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando o equipamento mostrado na figura 3.6 (a), adaptando um suporte com o filme fotográfico para a obtenção dos resultados. O tamanho da fenda utilizada para a realização das medidas foi de 3mm. Para as medidas de topografia foram utilizados filmes da marca Kodak Industrex AA5, revelados no laboratório de fotografia do LNLS e ampliados no laboratório de difração de raios-X do Instituto de Física da Unicamp. O ampliador utilizado foi o magnifax-meopta mostrado na figura 3.8. O papel utilizado na ampliação é o kodabrome II RC F3 (branco liso brilhante-contraste duro).

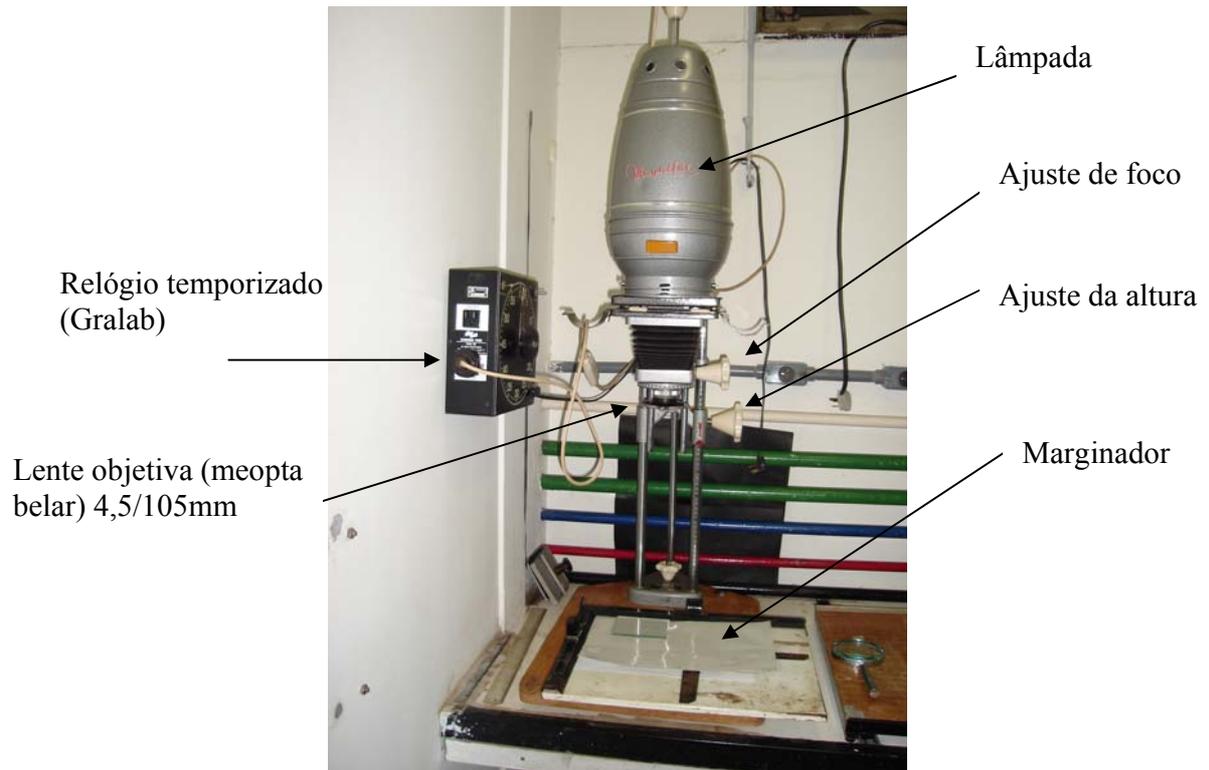


Figura 3.8: Ampliador fotográfico (magnifax-meopta).

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentadas as medidas de caracterização do cristal de L-arginina.HCl.H₂O e L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%), medida de EPR (*Ressonância Paramagnética Eletrônica*) na amostra de L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%), análise termogravimétrica em ambas as amostras e os coeficientes piezelétricos para o cristal de L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%), usando como sonda a técnica de difração múltipla de raios-X associada à radiação Síncrotron. Outra análise extraída da técnica de difração múltipla (DMRX) são as topografias da amostra de L-arginina.HCl.H₂O, além dos estudos relacionados com seus casos especiais.

4.1- Refinamento Rietveld

O Método Rietveld foi aplicado para o padrão de difração dos cristais de L-arginina.HCl.H₂O e L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%), que se encontram nas figuras 4.1 e 4.2 respectivamente. A função utilizada para o perfil do pico de difração foi a pseudo-Voigt. As posições atômicas e os parâmetros térmicos isotrópicos obtidos com o refinamento, para o cristal puro (índice p) e dopado (índice d), são mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

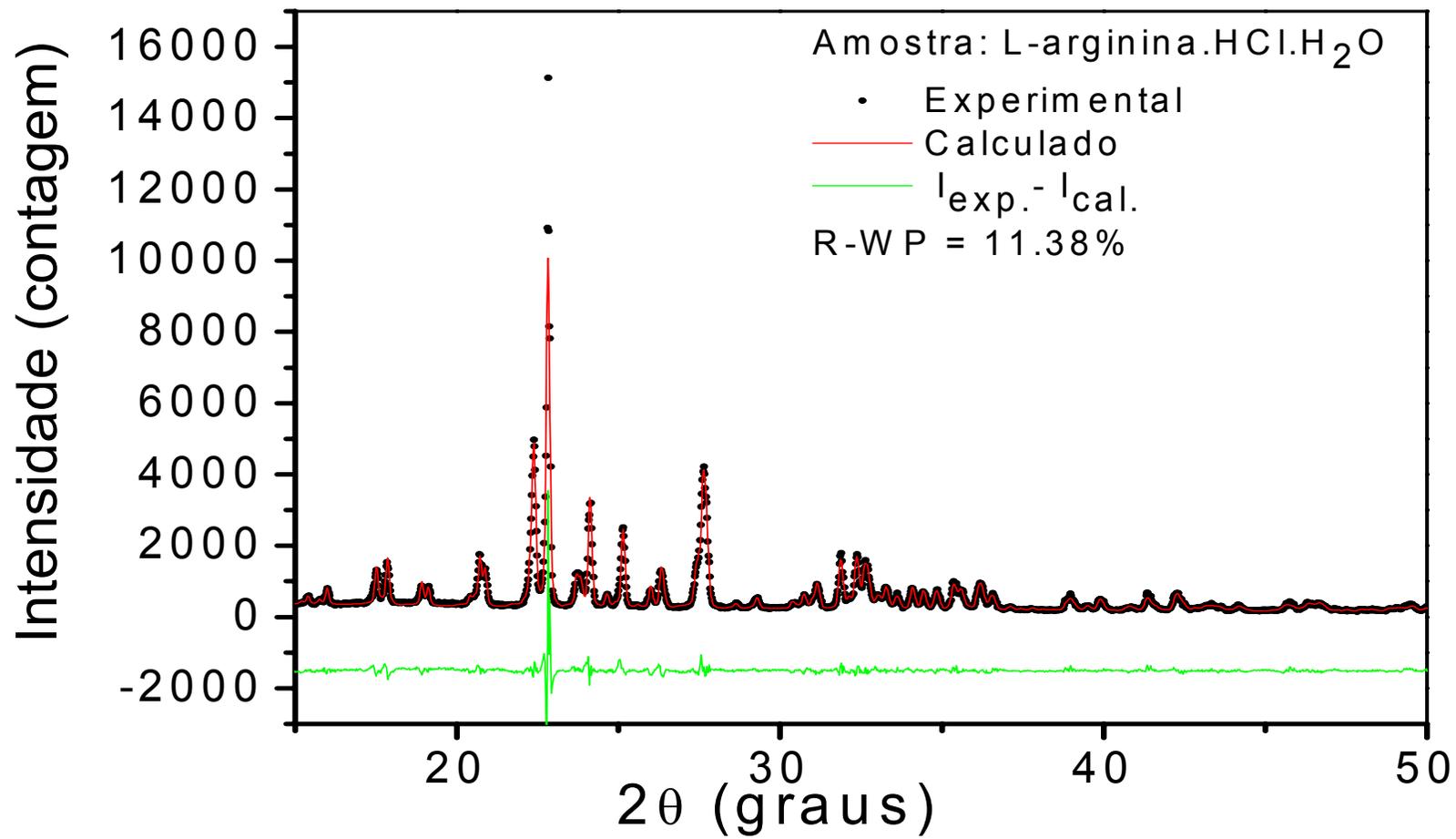


Figura 4.1: Padrão de DRX com seu respectivo refinamento Rietveld para o cristal de L-arginina HCl.H₂O

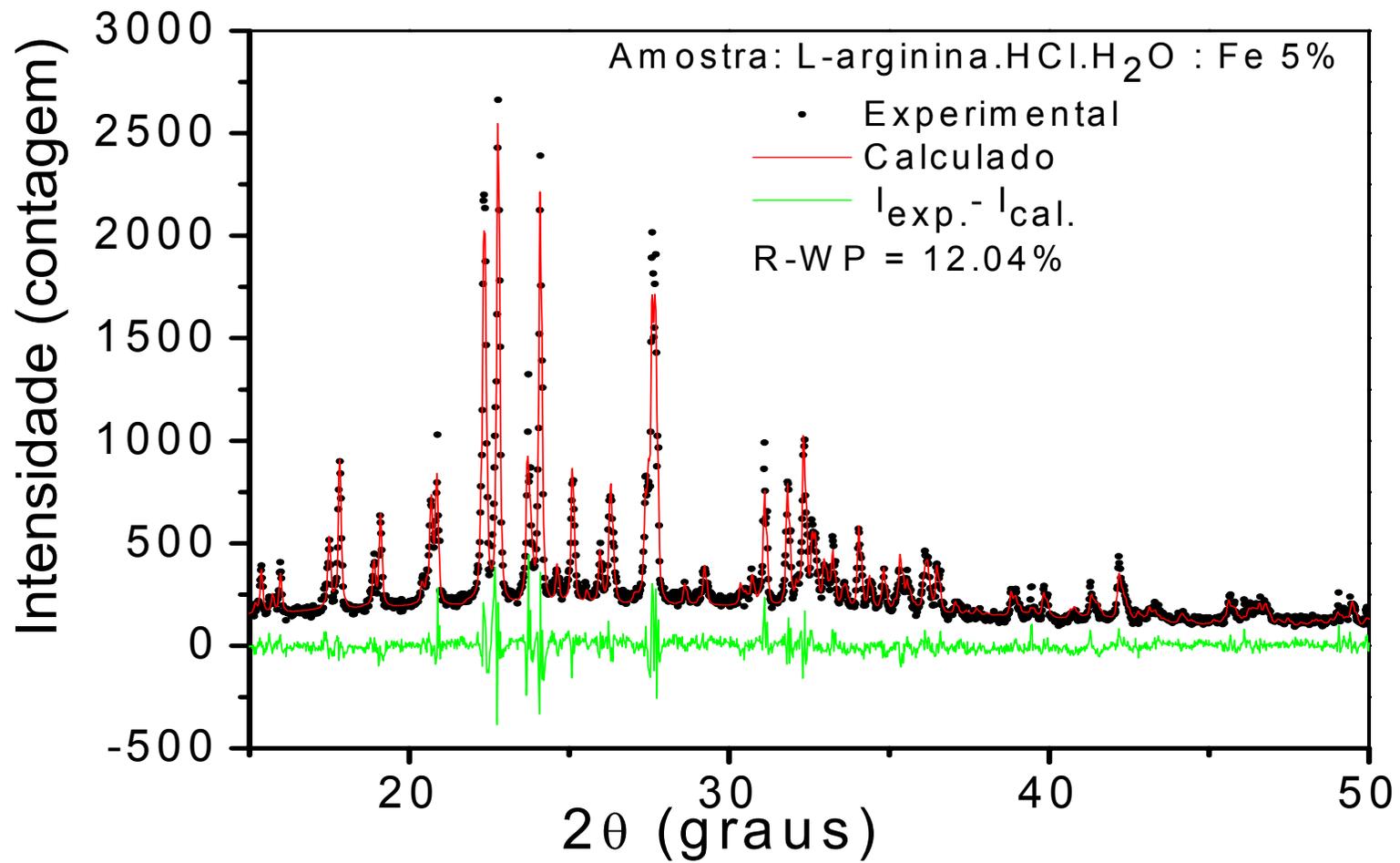


Figura 4.2 Padrão de DRX com seu respectivo refinamento Rietveld para o cristal de L-arginina HCl.H₂O : Fe (5%).

Tabela 4.1: Posições atômicas obtidas com o Método Rietveld para o cristal puro

(p) e dopado (d).

	X_p	X_d	Y_p	Y_d	Z_p	Z_d
C1	0,54007	0,56268	0,35743	0,41993	0,46561	0,50020
C2	0,52284	0,53353	0,42119	0,42902	0,58146	0,60171
C3	0,39107	0,36588	0,40375	0,48210	0,54807	0,53210
C4	0,35589	0,37468	0,44547	0,46070	0,66293	0,68180
C5	0,23384	0,19019	0,39018	0,42303	0,64583	0,59104
C6	0,12576	0,13237	0,27920	0,28369	0,78533	0,81736
N1	0,59604	0,56645	0,50642	0,56428	0,65365	0,59781
N2	0,13608	0,13924	0,42565	0,37848	0,78770	0,72172
N3	0,16270	0,19357	0,12067	0,15253	0,81509	0,79084
N4	0,05433	0,05194	0,23104	0,30628	0,90923	0,88354
O1	0,65369	0,65962	0,50328	0,50531	0,41040	0,42050
O2	0,54299	0,56057	0,29531	0,30987	0,35710	0,36293
O3	0,12040	0,11908	0,80821	0,92429	0,59771	0,57865
C11	0,15851	0,16751	0,72871	0,76159	0,85873	0,84904
C7	0,57720	0,49943	0,32585	0,25741	0,89962	0,86020
C8	0,50123	0,48578	0,27478	0,30611	0,03349	0,03740
C9	0,37090	0,34731	0,38005	0,43268	0,01813	0,09810
C10	0,31397	0,32416	0,32200	0,34781	0,18572	0,14968
C11	0,18106	0,17717	0,45960	0,46187	0,14318	0,16002
C12	0,13353	0,13353	0,61279	0,61279	0,32316	0,32316
N5	0,57383	0,58498	0,39147	0,36829	0,10846	0,11580
N6	0,13014	0,12465	0,44218	0,46354	0,26179	0,26470
N7	0,21062	0,21256	0,74572	0,75601	0,28429	0,27037
N8	0,06940	0,07153	0,61766	0,65485	0,45084	0,44251
O4	0,61826	0,58364	0,43701	0,43691	0,88467	0,90132
O5	0,56150	0,58865	0,18602	0,26007	0,84689	0,84910
O6	0,12028	0,14759	0,00697	0,01710	0,08259	0,12985
C12	0,13401	0,12209	0,07693	0,10725	0,36646	0,36662

Destes refinamentos podemos tirar os parâmetros de rede e, com isso, ver a mudança nestes parâmetros devido ao dopante. A Tabela 4.2 mostra os parâmetros de rede dos cristais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com Fe³⁺, além de observarmos os parâmetros térmicos para ambas as amostras e os valores de alguns fatores de confiança obtidos com o refinamento.

Tabela 4.2: Valores extraídos do refinamento Rietveld para as duas amostras.

L-arginina.HCl.H ₂ O	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)	B ₀ (isotrópico) Parâmetro térmico (Å ²)	R _{wp} (%)	R _e (%)	S
puro	11,043(1)	8,4822(8)	11,208(1)	91,370(3)	1049,5(2)	7,3728	11,38	4,60	2,42
dopado:Fe (5%)	11,0476(9)	8,4818(8)	11,218(1)	91,307(4)	1051,0(2)	5,2683	12,04	6,29	1,87

Para a amostra dopada com Fe³⁺, uma pequena variação nos parâmetros de rede foi detectada, indicando que houve uma expansão da célula unitária, que está mais pronunciado no volume.

4.2 –Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) da amostra de L-arginina.HCl.H₂O : Fe³⁺

A medida foi realizada em um espectrômetro de EPR da BRUKER (ELEXSYS) em Banda-X, isso quer dizer que a frequência de microondas foi em torno de 9,5 GHz, instalado no Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) do Instituto de Física da Unicamp. A amostra foi colocada dentro de um tubo de quartzo fechado, em seguida inserido dentro de uma cavidade ressonante e um campo magnético gerado por um par de bobinas foi aplicado à amostra enquanto era irradiada pela radiação.

A fenomenologia da técnica de EPR é basicamente o desdobramento dos níveis de energia eletrônica pelo campo magnético, ou seja, efeito Zeeman. No nosso caso, o campo é continuamente variado, provocando o desdobramento dos níveis até que a energia de microondas, $h\nu_0$ seja igual a separação de dois níveis, $g\mu_B H$, ou seja, que a seguinte condição de ressonância seja satisfeita: $h\nu = g\mu_B H$, sendo h constante de Planck, ν a frequência, μ_B é o magnéton de Bohr, g um fator característico do íon e H campo magnético efetivo que age sobre os elétrons.

A medida de (EPR) é um método direto de avaliação da presença do tipo de íon, introduzido no material, no nosso caso na L-arginina.HCl.H₂O, ou seja, o maior interesse é saber se o cristal foi realmente dopado com Fe³⁺, sendo evidenciado pelo aparecimento de duas linhas em torno de $H = 3036$ e 3255 G, ou comprovado pelo valor de $g = 2.2237$ e 2.0739 , baseado na literatura [ABRAGAM et al., 1970]. Como pode ser observado na figura 4.3, g é um fator característico do íon, parâmetro importante, porque os elétrons desemparelhados em diferentes ambientes tem fator g ligeiramente diferentes, resultando no surgimento de sinais para diferentes centros espalhadores em intensidade de campos magnéticos.

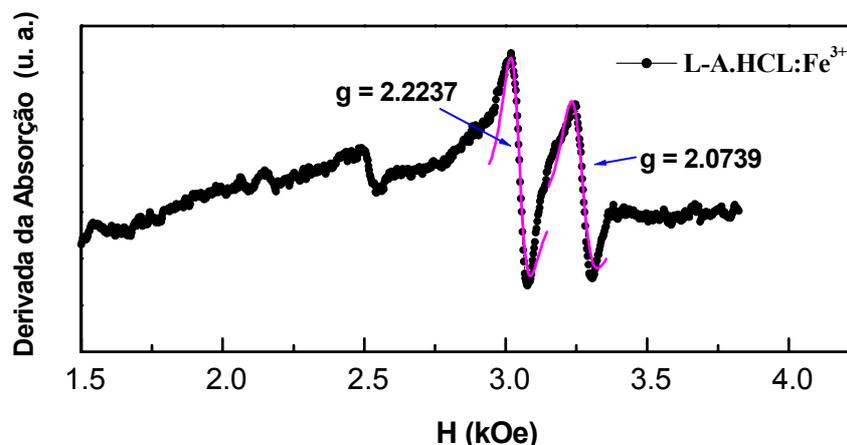


Figura 4.3: Medida de EPR realizada na amostra de L-arginina.HCl.H₂O dopada com Fe.

4.3 – Análise Termogravimétrica (TG) da L-arginina.HCl.H₂O e L-arginina.HCl.H₂O : Fe

A medida de TG para L-arginina.HCl.H₂O e L-arginina.HCl.H₂O : Fe foi feita no intervalo de temperatura de 30°C a 550°C com a razão de aquecimento de 10°C/min., usando uma quantidade de amostras para LAHCl.H₂O e LAHCl.H₂O:Fe de 10,72 mg e 10,89 mg respectivamente. O termograma e a diferencial termogravimétrica são mostrados nas figuras 4.4 (a) e (b). Como pode ser observada na figura 4.4(b) a primeira perda de massa começa em 70°C e termina em 140°C associada à perda de água de cristalização [MEERA et al, 2004]. Na região de 230-280°C, a perda de massa pode ser atribuída à eliminação da molécula de amônia, conforme mostrado por Mukerji [MUKERJI et al, 1998]. A eliminação do dióxido de carbono e gás clorídrico, tem seu início após 280°C. A diferença entre as duas análises revela uma perda de massa maior na amostra de LAHCl.H₂O:Fe provavelmente porque o Fe deve está funcionando como catalisador na queima da parte orgânica em temperatura menor com relação a L-arginina.HCl.H₂O pura, ou seja, a reação da queima ocorre em temperaturas menores para o dopado como pode ser observado na figura 4.4(a). Na região entre 230-400°C a perda de massa total para LAHCl.H₂O é de 53,24% e para LAHCl.H₂O:Fe é de 56,34%.

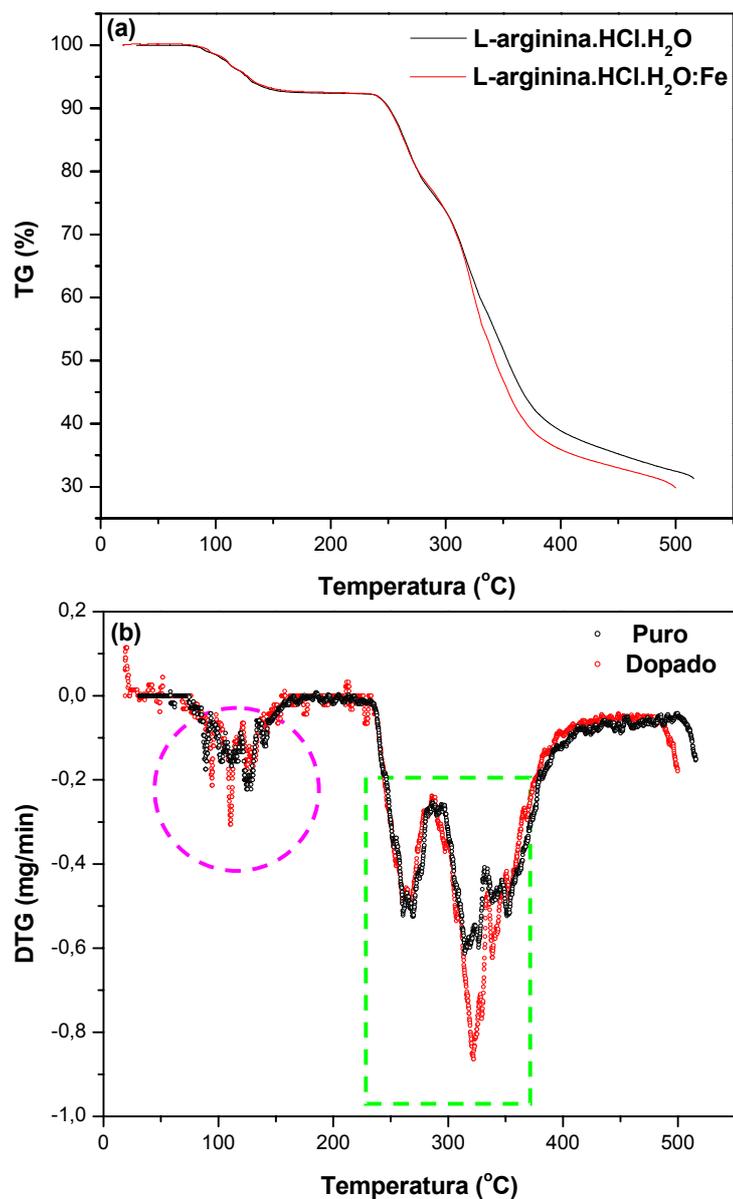


Figura 4.4: (a) TG da L-A.HCl.H₂O e L-A.HCl.H₂O : Fe e (b) Diferencial termogravimétrica da L-A.HCl.H₂O e L-A.HCl.H₂O : Fe

Numa tentativa de “criar um roteiro” para uma melhor visualização da tese, tentaremos resumir toda a parte dos resultados discutida neste trabalho. Tendo como objetivo determinar os coeficientes piezelétricos e analisar a qualidade de amostras, usando como ferramenta a DMRX. Dessa forma a análise teórica se dividiu nas seguintes etapas:

- 1) Definição do efeito piezelétrico, como sendo a aplicação de um efeito externo, causando mudança na polarização de um material.
- 2) Essas manifestações na polarização fazem com que tensões internas sejam induzidas no cristal, via efeito piezelétrico inverso. O efeito piezelétrico está relacionado com a simetria do cristal.
- 3) Com a aplicação do efeito externo, neste caso, o campo elétrico, ocorre variações nos parâmetros de rede que definem a célula unitária.
- 4) Dessa forma, os coeficientes piezelétricos, teoricamente podem ser determinados a partir de relações nas mudanças das posições dos picos de difração múltipla em função do campo elétrico aplicado. Para este trabalho consideramos um material orgânico: L-arginina.HCl.H₂O:Fe– monoclínico, grupo pontual 2. Para este material o procedimento foi:
 - i) Aplicação do campo elétrico paralelo ao eixo $\vec{b} \equiv [010]$. Determinar as variações nos parâmetros de rede
 - ii) Obter os valores dos coeficientes piezelétricos d_{21} , d_{22} , d_{23} e d_{25} , resolvendo o correspondente sistema de equações lineares.
- 5) Adicionalmente foi feito o estudo de exposições topográficas em condição de DMRX do cristal de L-arginina.HCl.H₂O usando radiação síncrotron.
- 6) Foi realizado um estudo dos picos secundários quando temos um ângulo β' pequeno.

4.4 – Coeficientes piezelétricos da L-arginina.HCl.H₂O : Fe

As medidas de difração múltipla de raios-X no cristal de LAHCl.H₂O:Fe foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na Estação XRD1, com os projetos 4190/05 e 4242/05, usando a geometria mostrada nas figuras 3.6 (a) e (b) do capítulo anterior. Inicialmente foi aplicado campo elétrico na direção $y = [010]$ paralelo ao eixo polar, o que induz uma deformação na família de planos $\{100\}$ (representado pelo coeficiente piezelétrico d_{21}), $\{010\} \rightarrow d_{22}$, $\{001\} \rightarrow d_{23}$, $\{101\} \rightarrow d_{25}$. A magnitude do efeito em cada direção é proporcional ao coeficiente piezelétrico correspondente. O comprimento de onda utilizado para realizar as varreduras *Renninger* foi $\lambda = 1,74324\text{Å}$, obtido a partir de duas reflexões usando Si (111) e Si (333). A reflexão (500) foi medida usando curvas de “rocking” e escolhida como reflexão primária para as medidas das varreduras *Renninger*. Essa reflexão foi escolhida por ser fraca, dessa forma os picos de difração múltipla apresentarão picos positivos no padrão de DM o que facilita a determinação da posição tornando mais fácil as medidas dos picos e conseqüentemente os coeficientes piezelétricos. Pelo fato da reflexão (500) ser fraca, o cristal foi alinhado, primeiro na reflexão (300) que é forte, logo em seguida é posicionado o cristal na (500).

Antes da aplicação do campo elétrico foram realizadas medidas usando a reflexão (500) para varredura *Renninger* da L-arginina.HCl.H₂O : Fe dos espelhos de simetria $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ utilizando um passo de $0,002^\circ$ indicado nas figuras 4.5 e 4.6 respectivamente. A indexação dos picos secundários que aparecem nas varreduras foram obtidas utilizando o programa UMWEG [ROSSMANITH, 1992; 1998; 2000].

É importante mencionar que foram escolhidas arbitrariamente quatro reflexões secundárias, (114) , $(\bar{1}23)$, $(\bar{3}32)$ e $(\bar{2}43)$, para calcular os quatro coeficientes piezelétricos. Como o cálculo dos coeficientes é feito pelo “software” Mathematica [WOLFRAM, 1959] é desnecessário o uso de reflexões especiais tais como $(00l)$, $(h00)$, e etc. o que facilita o cálculo algébrico. Os coeficientes piezelétricos foram determinados a partir da resolução de um sistema de quatro equações lineares, utilizando para isso as equações (2.2.33), (2.2.34), (2.2.35) e (2.2.36).

Na figura 4.7 podemos observar o deslocamento do pico secundário (114) para sete valores de campo elétrico aplicado na direção y .

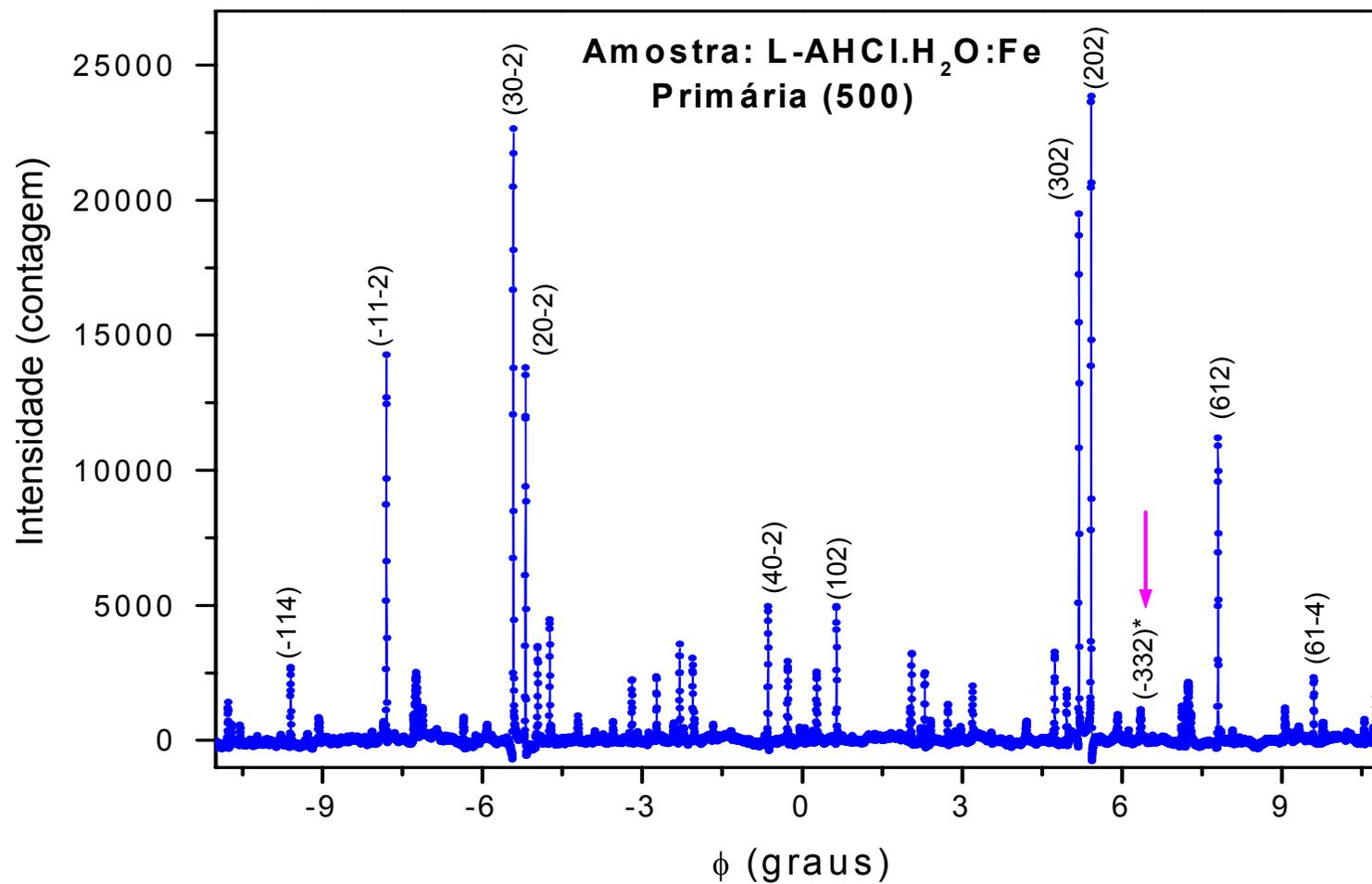


Figura 4.5: Varredura *Renninger* (500) da L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%), próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi = 0^\circ$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.

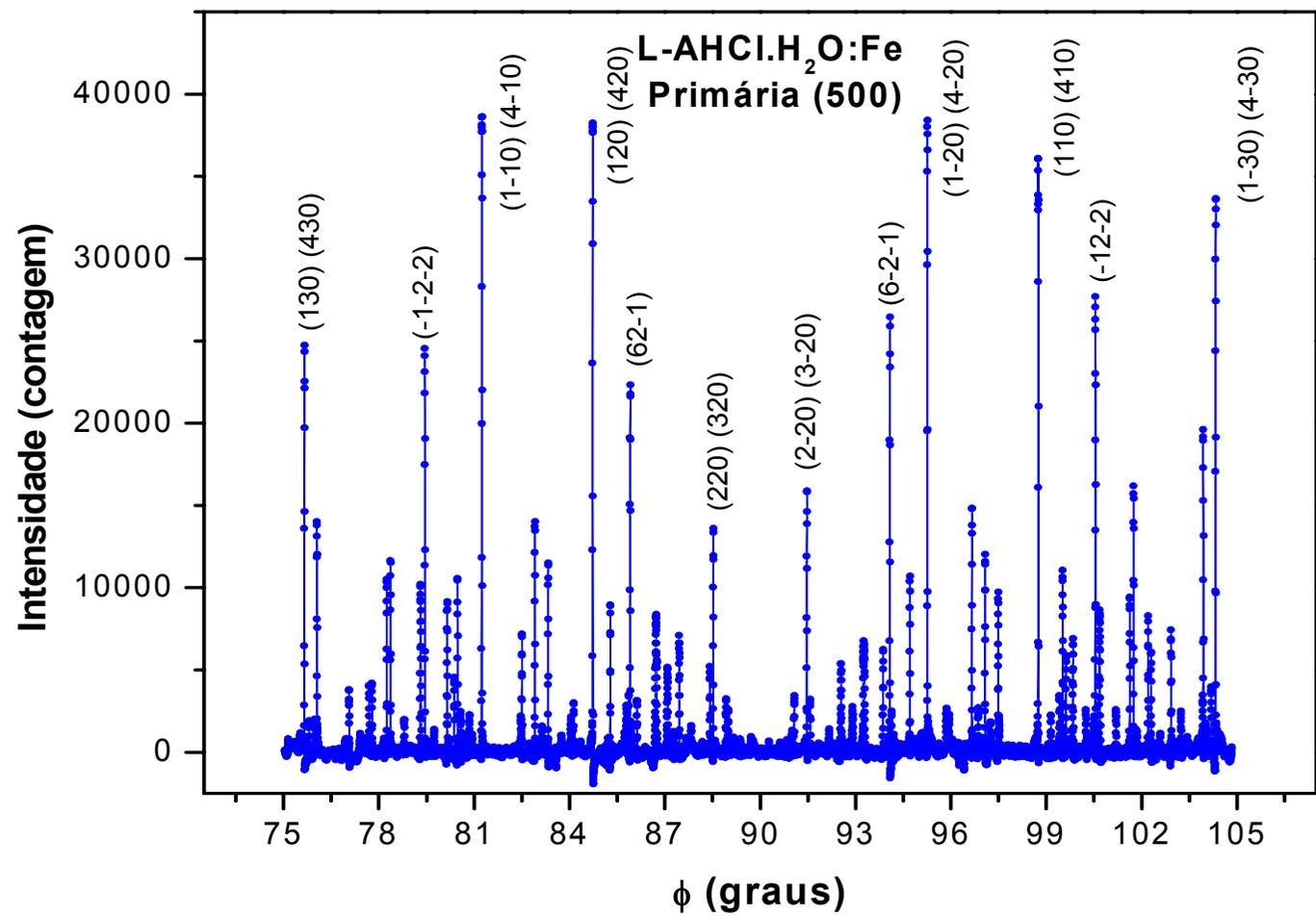


Figura 4.6: Varredura *Renninger* (500) da L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%), próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi = 90^\circ$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.

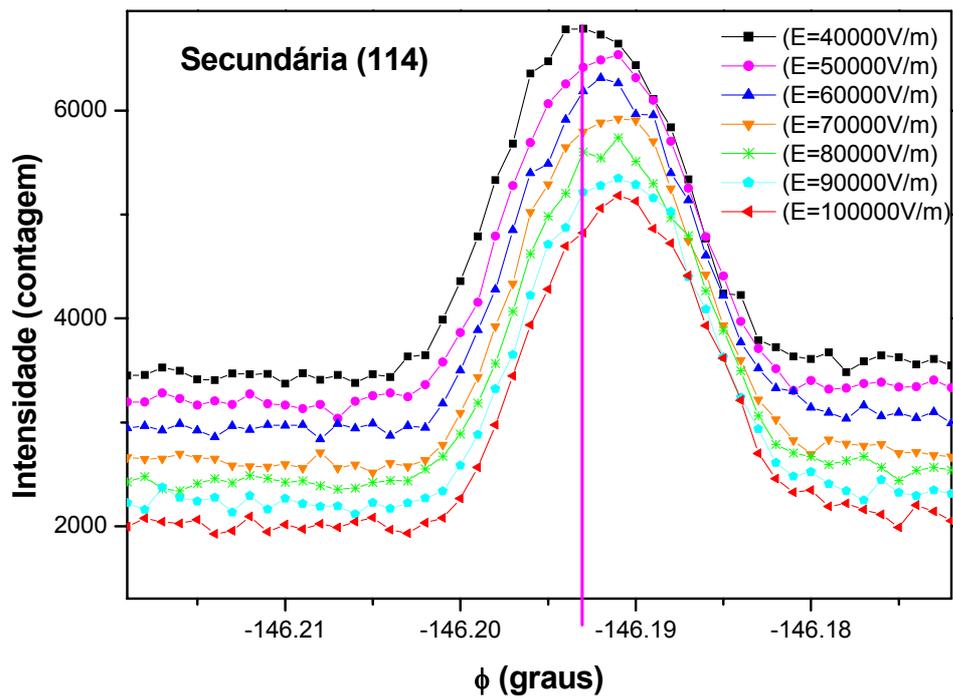


Figura 4.7: Mudança na posição do pico para a reflexão secundária (114) da L-arginina.HCl.H₂O :Fe em função do campo aplicado.

i) O coeficiente d_{22} .

Inicialmente utilizamos a equação (2.6.20) para determinar Δa , Δb , Δc , e $\Delta \beta$ para cada campo e depois foi utilizado a equação (2.2.34) para obter o coeficiente piezométrico d_{22} . Seu valor é obtido diretamente do coeficiente angular da reta ajustada nesta figura 4.8, tendo como resultado $|d_{22}| = 6,2(7) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$.

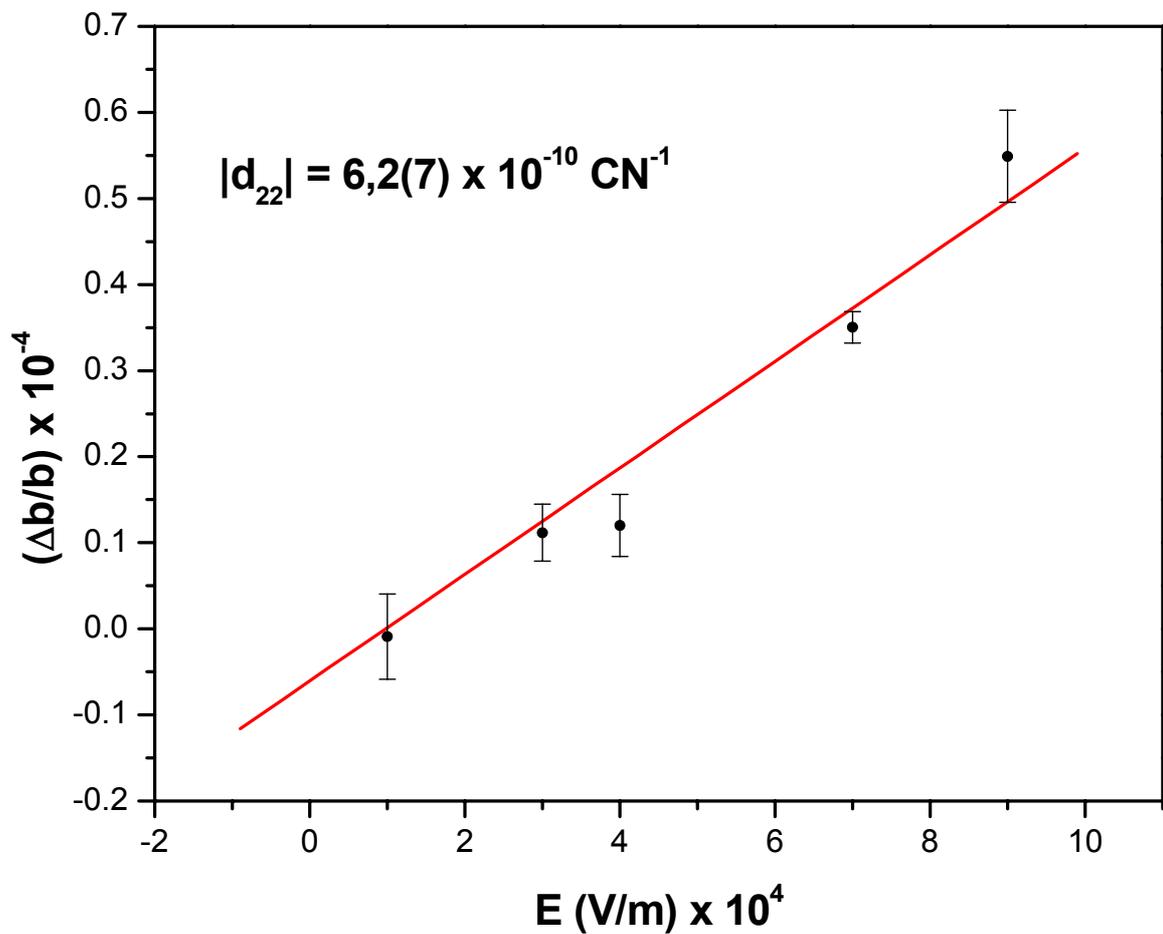


Figura 4.8: Coeficiente piezométrico d_{22} obtido a partir da deformação no parâmetro de rede b em função do campo elétrico aplicado.

ii) O coeficiente d_{23} .

O coeficiente piezométrico d_{23} pode ser determinado com o auxílio do sistema de equações (2.6.20) para determinar Δa , Δb , Δc , e $\Delta\beta$ para cada campo e depois foi utilizado a equação (2.2.35) para obter o coeficiente piezométrico d_{23} . Seu valor é obtido diretamente do coeficiente angular da reta ajustada nesta figura 4.9, tendo como resultado $|d_{23}| = 9,6(1) \times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$.

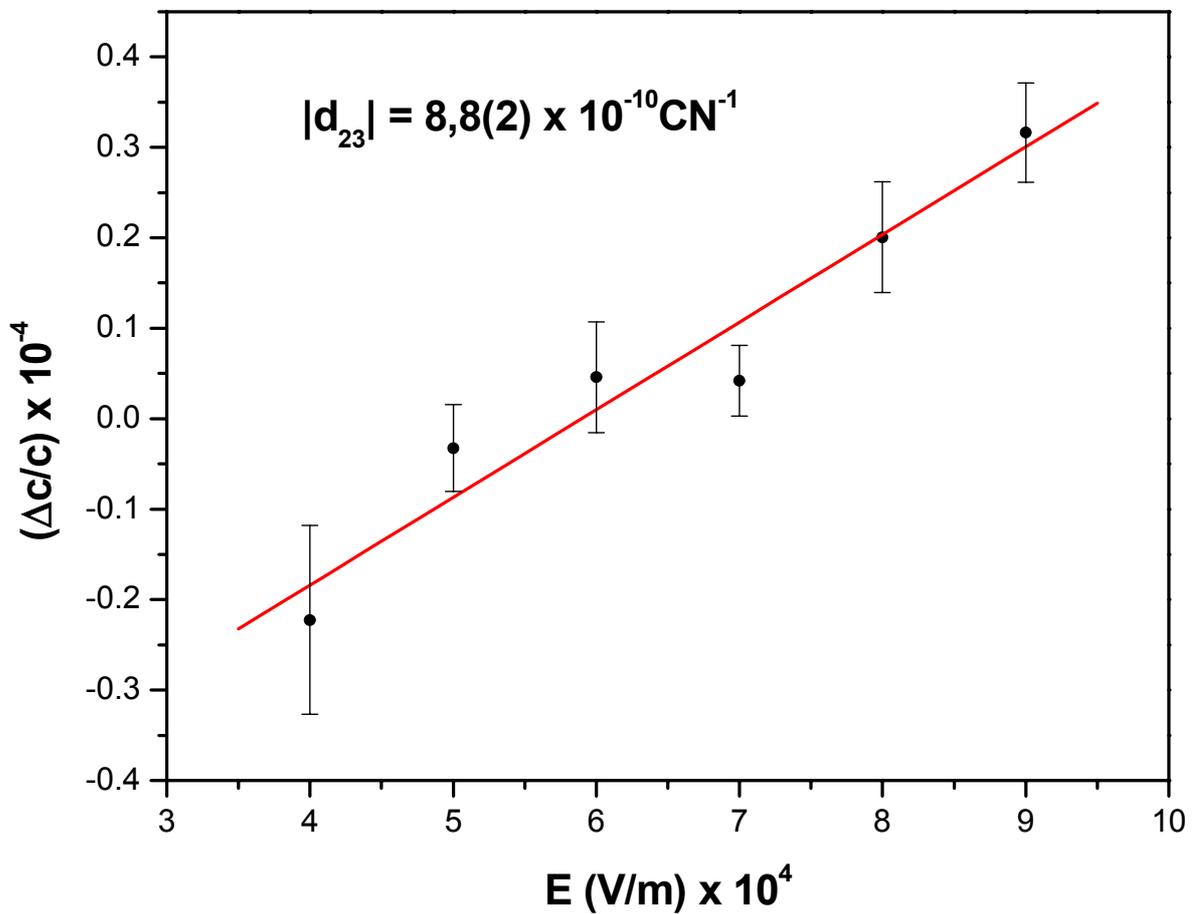


Figura 4.9: Coeficiente piezométrico d_{23} obtido a partir da deformação no parâmetro de rede c em função do campo elétrico aplicado.

iii) Os coeficientes d_{21} e d_{25} DMRX

Com relação aos coeficientes d_{21} e d_{25} foi montado um outro sistema de equações lineares a partir das equações (2.2.33) e (2.2.36), determinando primeiramente os coeficientes piezelétricos d_{21} e d_{25} para cada campo elétrico; em seguida, extrair uma média desse coeficientes d_{21} e d_{25} , obtendo-se assim: $|d_{21}|=3,7(1)\times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$ e $|d_{25}|=3,7(3)\times 10^{-11} \text{ CN}^{-1}$, indicados nas figuras 4.10 e 4.11.

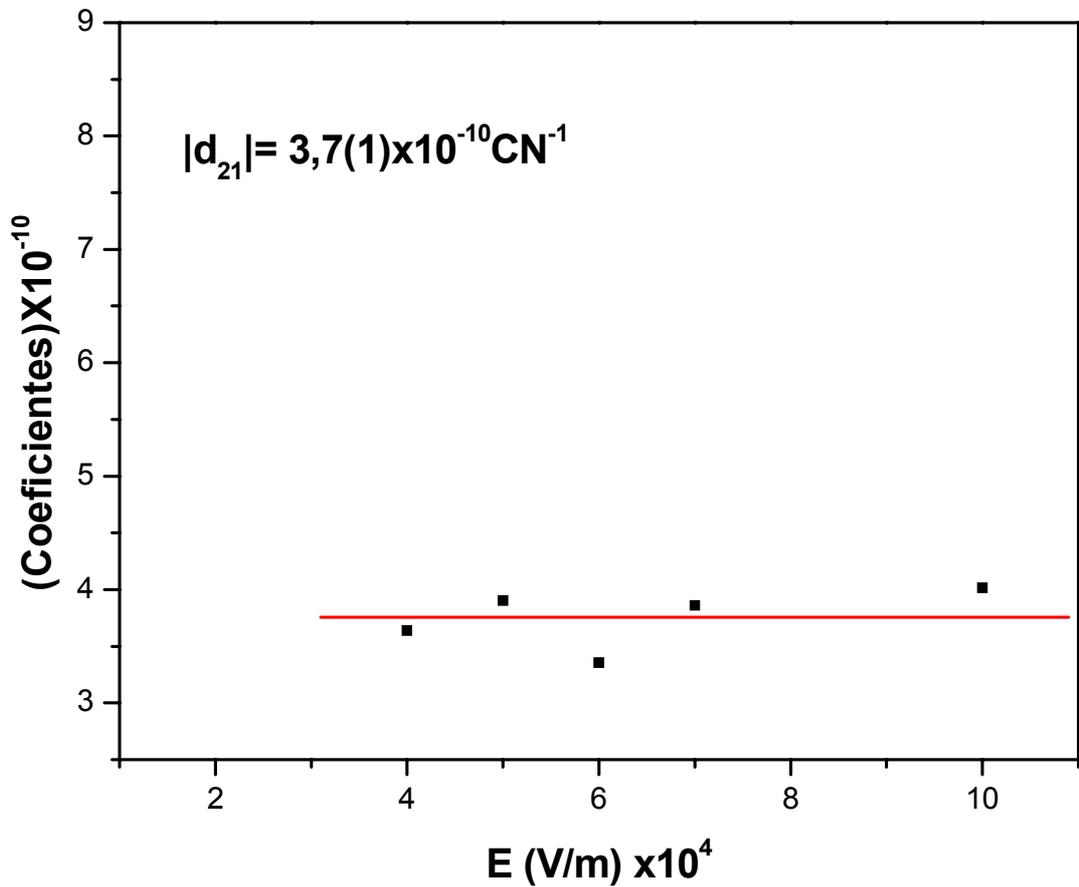


Figura 4.10: Coeficiente piezelétrico d_{21} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado.

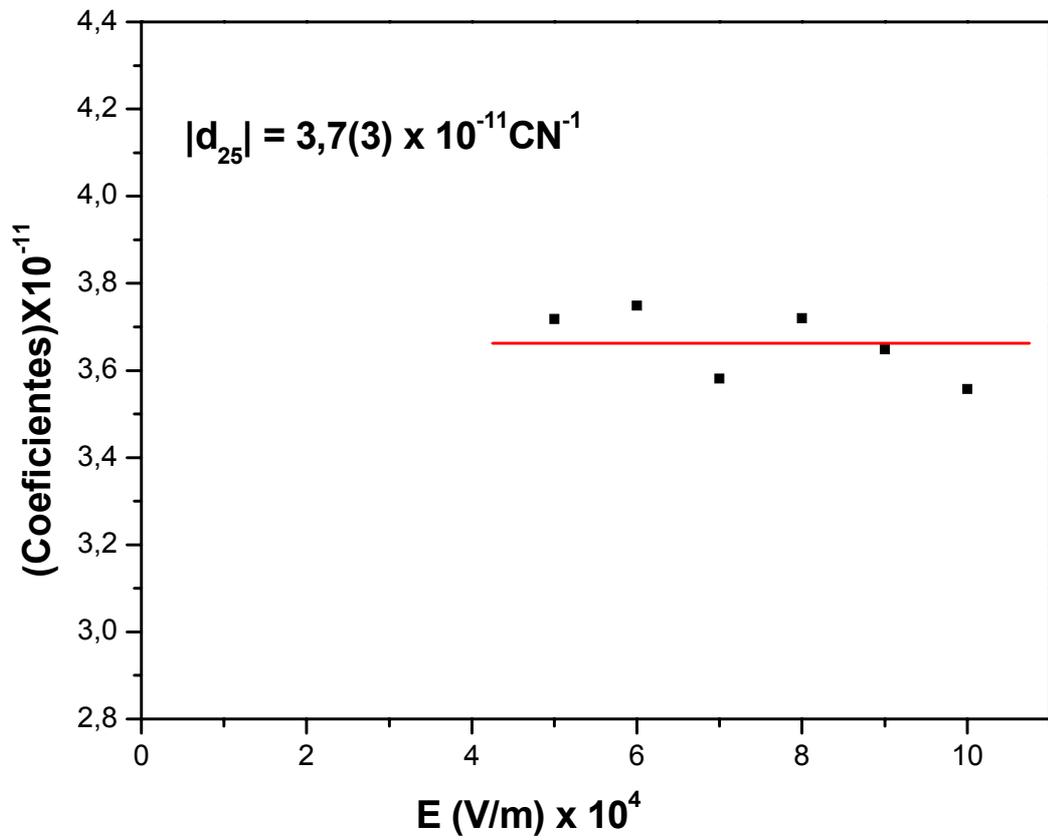


Figura 4.11: Coeficiente piezométrico d_{25} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado.

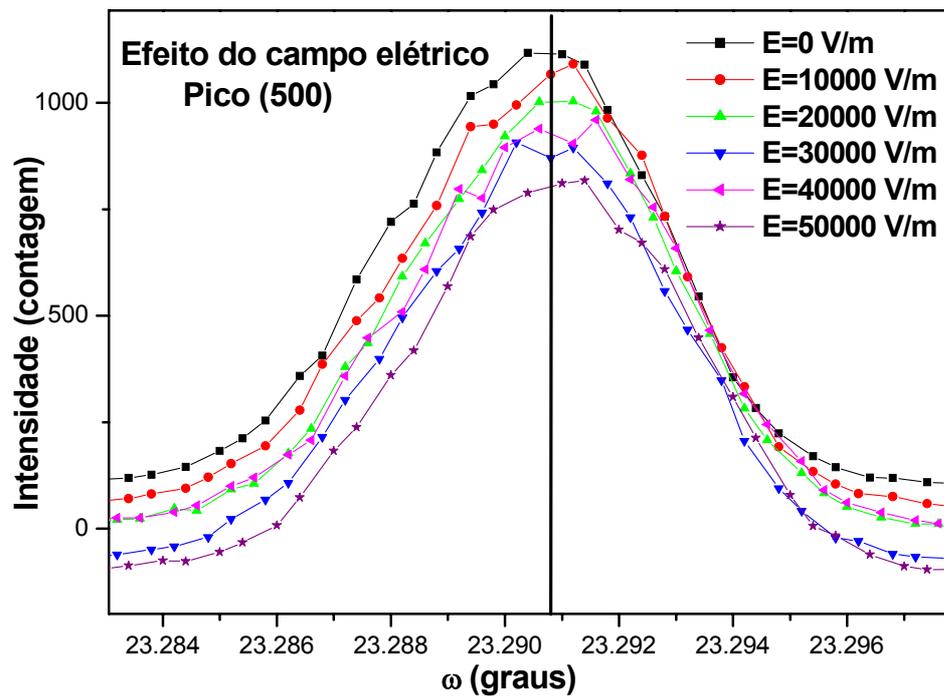


Figura 4.12: Curvas de “rocking” (500) da L-arginina.HCl.H₂O :Fe em função do campo aplicado, mostrando a variação angular na posição do pico.

Para confirmar a validade da técnica, utilizada acima, na determinação dos coeficientes piezelétricos, usamos as variações angulares ($\Delta\omega$) para cada campo elétrico aplicado e transformadas em deformações da rede através da equação (2.6.21). Essas variações na posição dos picos de uma curva de “rocking” para cada campo aplicado na direção y (E_y) são mostradas na figura 4.12. O coeficiente $|d_{21}|=2,3(4)\times 10^{-10} \text{ CN}^{-1}$ é obtido diretamente do coeficiente angular da reta média, ajustada para todos os pontos mostrados na figura 4.13.

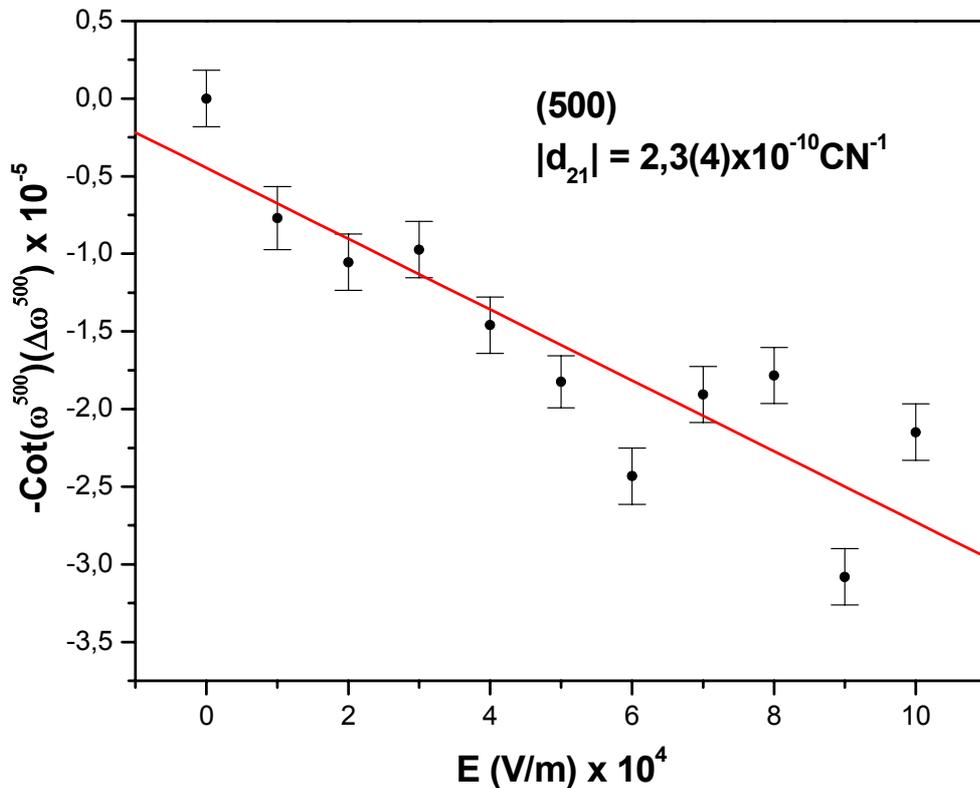


Figura 4.13: Coeficiente piezelétrico d_{21} obtido a partir da deformação no parâmetro de rede a em função do campo elétrico aplicado.

A tabela 4.3 indica os valores dos coeficientes piezelétricos obtidos para o cristal de L-arginina.HCl.H₂O pura [ALMEIDA et al., 2003, ALMEIDA et al., 2006] e dopada com Fe.

Estudos de piezeletricidade realizados em monocristais de Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PZN), chamados de relaxadores ferroelétricos (larga transição de fase e dispersão de frequência) e suas soluções sólidas com PbTiO₃ (PT) formando o composto PZN-PT, mostram que um elemento dopante nesses cristais podem interferir diretamente nos valores absolutos dos coeficientes piezelétricos. Esses cristais, que apresentam o comportamento de materiais mole (soft), quando dopados com Mn a 1% mol [PRIYA et al., 2002] passam a apresentar um comportamento de material duro (hard), e nesse caso, o valor obtido para o coeficiente piezelétrico d_{31} é menor que o medido para o cristal puro. Eles indicam que esta mudança no coeficiente é originada de dois efeitos: um intrínseco, que foi atribuído ao íon e à composição do cristal e um extrínseco, que pode ser explicado pelo movimento das paredes dos domínios dentro dos cristais. Outro trabalho de Aggarwal e colaboradores [AGGARWAL et al.,1999], também com PZN-PT dopado com Mn até 0,8% mol, mostrou que o coeficiente piezelétrico d_{33} decresce com o aumento da concentração de Mn, enquanto que a sua resistência mecânica aumenta em três vezes.

Fazendo a relação com o nosso caso, as famílias de planos [100], [010] e [101] do cristal de L-arginina.HCl.H₂O, os coeficientes d_{21} , d_{22} e d_{25} provavelmente com a incorporação dos íons de Fe³⁺ deve ter causado uma mudança no arranjo dos domínios ferroelétricos, de tal forma a dificultar o alinhamento dos dipolos com o campo elétrico, causando, portanto, um decréscimo nesses coeficientes medidos.

Tabela 4.3: Coeficientes da L-arginina.HCl.H₂O [ALMEIDA et al., 2003, ALMEIDA et al., 2006] e L-arginina-HCl.H₂O : Fe.

Coeficientes Piezelétricos (CN ⁻¹)	DMRX LAHCL.H ₂ O	Curva de “Rocking” LAHCL.H ₂ O	DMRX LAHCL.H ₂ O: Fe (5%)	Curva de “Rocking” LAHCL.H ₂ O: Fe (5%)
$ d_{14} $	$4,0(2) \times 10^{-11}$	–	–	–
$ d_{16} $	$2,3(4) \times 10^{-9}$	–	–	–
$ d_{21} $	$5,1(5) \times 10^{-9}$	$6,5(8) \times 10^{-9}$	$3,7(1) \times 10^{-10}$	$2,3(4) \times 10^{-10}$
$ d_{22} $	$2,2(3) \times 10^{-9}$	–	$6,2(7) \times 10^{-10}$	–
$ d_{23} $	$6,2(8) \times 10^{-10}$	–	$8,8(2) \times 10^{-10}$	–
$ d_{25} $	$1,4(1) \times 10^{-10}$	–	$3,7(3) \times 10^{-11}$	–
$ d_{34} $	$1,1(2) \times 10^{-9}$	–	–	–
$ d_{36} $	$2,2(4) \times 10^{-9}$	–	–	–

4.5 - Resultados da topografia em condição de difração múltipla.

As medidas de topografia em condição de DMRX realizadas somente na amostra de L-arginina.HCL.H₂O crescida por evaporação lenta. Nessa amostra foram feitas medidas de curva de *rocking* e varredura *Renninger*.

i) L-arginina.HCL.H₂O (evaporação lenta)

Inicialmente foi realizada uma medida usando a reflexão primária (500) com comprimento de onda 1,7672 Å para a varredura *Renninger* da L-arginina.HCl.H₂O em torno do espelho de simetria $\phi = 0^\circ$ indicado na figura 4.14. Em seguida, determinamos

várias posições na curva de “rocking” para a reflexão primária (500) e várias posições na *Renninger* para o pico secundário escolhido (621), que são mostradas nas figuras 4.15 e 4.16 respectivamente. Determinando o ângulo polar em $64,15^\circ$ e o azimutal $26,45^\circ$ através do programa elaborado por Morelhão, S. usando o sistema operacional Linux [MORELHÃO et al., *unpublished*], foi possível posicionar o filme fotográfico para a realização das medidas de topografia em condição de difração múltipla. As exposições topográficas foram realizadas para a reflexão primária, colocando $\phi = -5,2964^\circ$ no centro (posição de intensidade máxima) e em seguida foram feitas várias exposições para as posições de ω (posição 1 = $23,4548^\circ$, posição 2 = $23,4588^\circ$, posição 3 = $23,4616^\circ$, posição 4 = $23,4644^\circ$, posição 5 = $23,4684^\circ$), obtidas na figura 4.17(a), ou seja, mantendo o cristal em condição de difração múltipla e mudando a condição de difração para o feixe primário. Após esta medida colocamos o $\omega = 23,4616^\circ$ no centro (posições de intensidade máxima) e fizemos várias exposições para as várias posições em ϕ (posição 0 = $-5,325^\circ$, posição 1 = $-5,3068^\circ$, posição 2 = $-5,302^\circ$, posição 3 = $-5,2964^\circ$, posição 4 = $-5,2916^\circ$, posição 5 = $-5,2876^\circ$) de interesse, ou seja, ϕ entrando na posição exata de difração múltipla e saindo da condição de difração múltipla, essas imagens topográficas são mostradas na figura 4.17(b). Em ambas as medidas realizadas em ω e ϕ foram usadas o tempo de exposições de 5 segundos para cada ponto. Após as exposições para a reflexão primária, foram realizadas exposições para a reflexão secundária, com o mesmo procedimento anterior. Para este caso foi utilizado um tempo de exposição de 8 segundos, e os resultados são mostrados na figura 4.17(c) a topografia para várias posições em ω e na figura 4.17 (d) observamos as topografias para várias posições em ϕ . Antes de quaisquer exposições definitivas com o filme fotográfico Kodak Industrex AA5, foram feitas exposições usando o “image plate”

para certificar que as posições onde devemos colocar o filme estavam corretas. É importante mencionar, que quando realizamos a exposição topográfica para o feixe primária, em condição de difração múltipla, estamos tendo contribuições simultâneas dos feixes provenientes de planos secundários e dos planos de acoplamento. No caso da exposição feita para o feixe secundária estamos obtendo imagens topográficas de apenas um plano dentro do cristal.

Nas topografias mostradas na figura 4.17, observamos defeitos, que são vistos como manchas brancas mais intensas ou contrastes mais claros ou mais escuros como podem ser observados, caracterizados pela intensificação da intensidade. A figura 4.18, mostrada a ampliação topográfica da posição 3 com $\phi = -5,2964^\circ$ da figura 4.17 (b) e posição 1 com $\omega = 23.4548^\circ$ da figura 4.17 (c) onde se pode ver com maior clareza esses defeitos. Se compararmos as topografias 4.17 (a) e 4.17 (b) das exposições primárias com as topografias 4.17 (c) e 4.17 (d) das exposições secundárias, observa-se imagens com formatos diferentes, isso ocorre devido a mudança de geometria, no caso da exposição secundária foi feito um estudo de uma única sessão (um plano dentro do cristal), já na exposição primária além desse plano, foi feito o estudo do plano secundária e o plano de acoplamento ao mesmo tempo.

Para melhor ilustrar e facilitar a compreensão do experimento, vejamos a figura 4.19 com o plano primário, secundário e acoplamento, mostrando exposição da primária (contribuição do plano secundário e acoplamento) e exposição na secundária (informações de um único plano dentro do cristal).

A vantagem desse método é que podemos analisar planos internos dos cristais através de um plano secundário qualquer, posicionando adequadamente o filme fotográfico.

Outra vantagem é a obtenção de mais de uma imagem topográfica simultaneamente, ou seja, as imagens dos planos primários (feixe primário) e do plano secundário (feixe secundário) qualquer. Esse método foi reportado inicialmente por Chang [CHANG, 1982] para o estudo de defeitos em cristais utilizando um arranjo de duplo-cristal para múltiplos-feixes.

Esses defeitos são gerados durante o crescimento de cristais e subsequente ao crescimento, onde a quantidade e o número de defeitos vão depender do processo de crescimento e as condições de crescimento, geralmente causadas por vibrações, flutuação de temperatura e velocidade de crescimento [BOWEN et al., 2002]

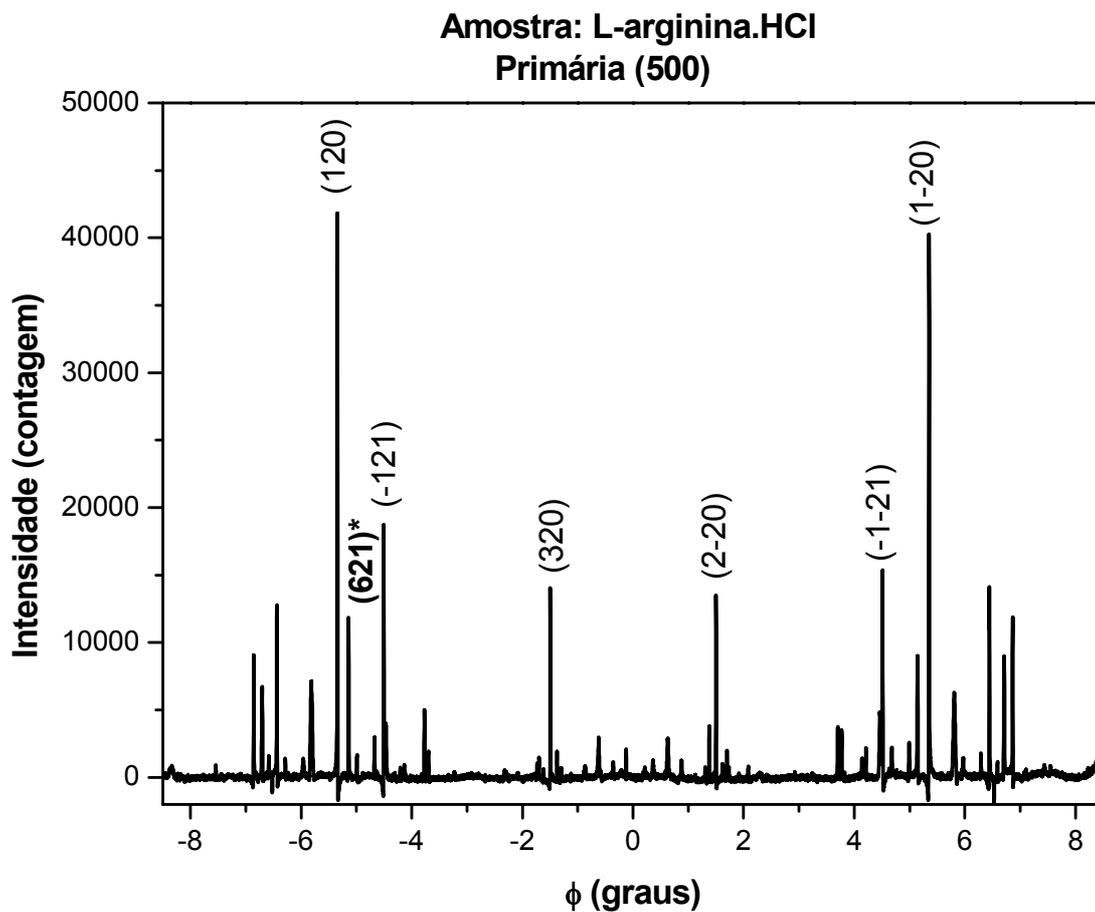


Figura 4.14: Diagrama indexado de difração múltipla para L-arginina.HCl.H₂O, próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi = 0^\circ$. Resultado obtido com radiação Síncrotron. (*) Pico escolhido para topografia.

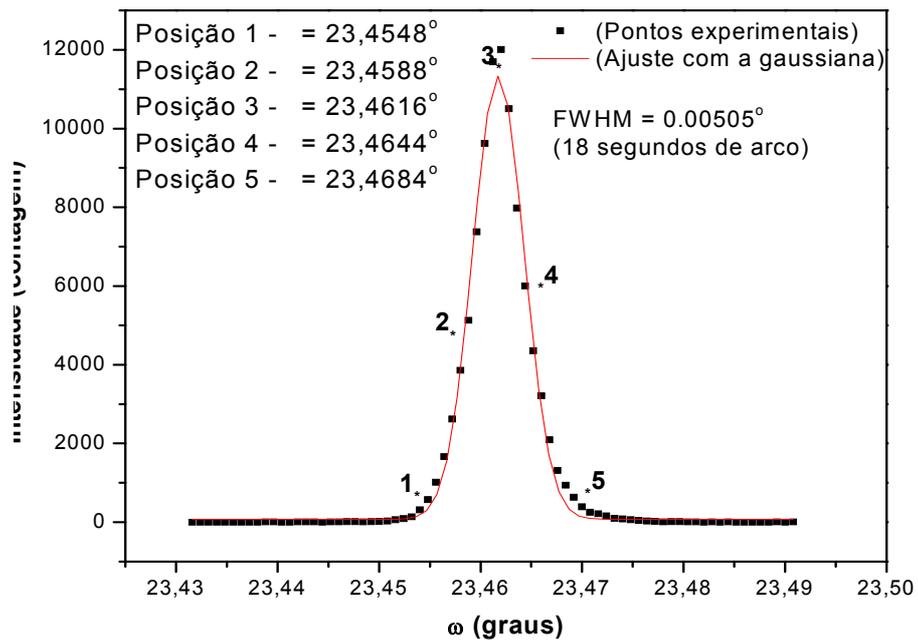


Figura 4.15: Curva de “Rocking”, reflexão (500).

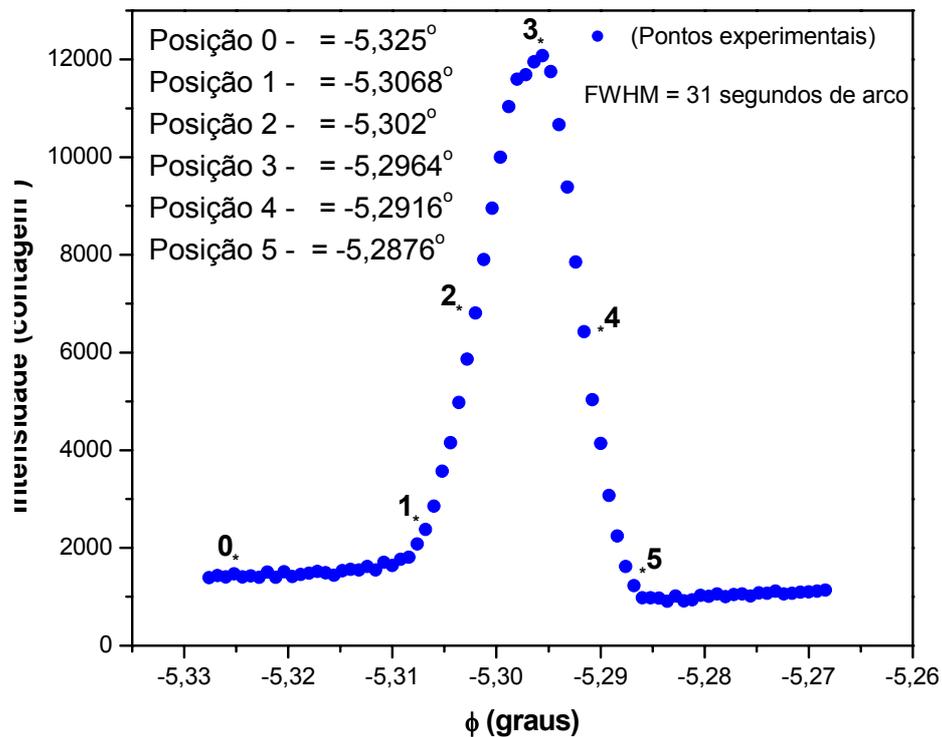


Figura 4.16: *Renninger scan*, pico secundário (621).

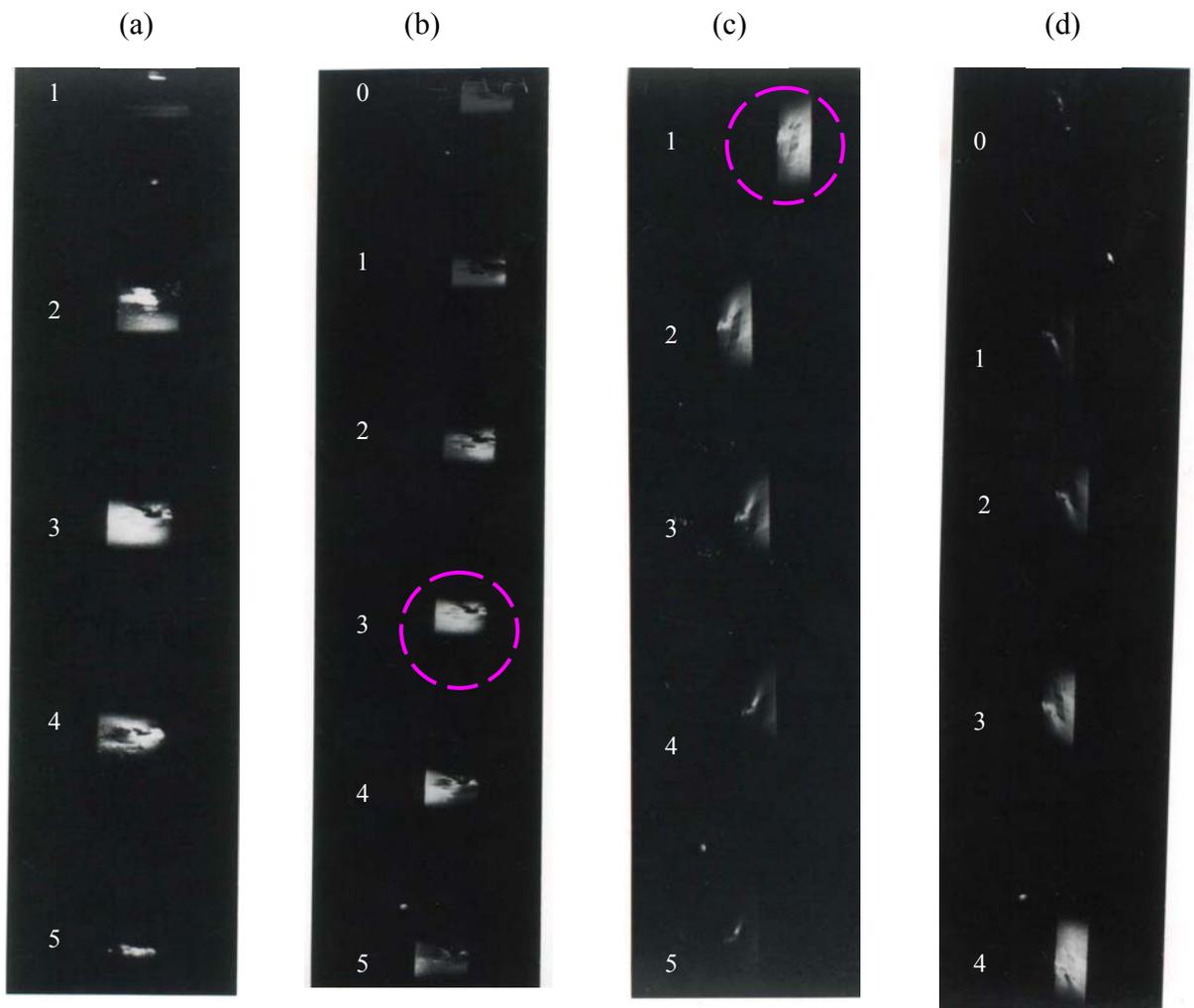


Figura 4.17: (a) Imagens topográficas de raios-X da reflexão primária para diversas posições em ω ; (b) topografia da reflexão primária para diversas posições em ϕ ; (c) topografia da reflexão secundária para diversas posições em ω ; (d) topografia da reflexão secundária para diversas posições em ϕ .

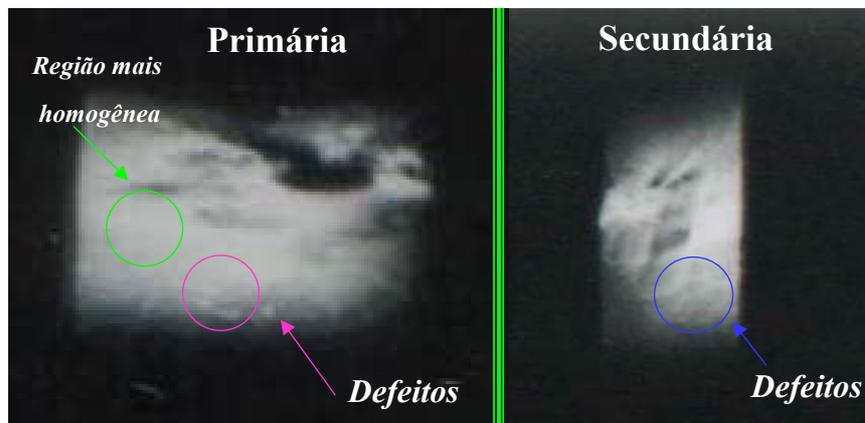


Figura 4.18: Topografias da exposição primária para ϕ e secundária para ω .

Nas imagens formadas nas topografias da figura 4.17 notam-se contrastes diferentes tanto na exposição do feixe primária quanto na exposição do feixe secundária.

Os defeitos observados nessas topografias podem ser relacionados com as duas teorias da difração de raios-X, ou seja, o grau de perfeição do cristal é que vai determinar o regime no qual ocorre o fenômeno de difração explicado pela teoria cinemática e ou pela teoria dinâmica [AUTHIER, 2001].

A teoria cinemática está relacionada com as regiões que apresentam manchas brancas mais intensificadas nas topografias, ou seja, a região com defeito. A validade da teoria dinâmica está relacionada com cristais que apresentam alta perfeição cristalina, no nosso caso, representada pelas regiões mais homogêneas nas topografias, ou seja, a região mais perfeita. Considerando as características observadas nas topografias, com a presença de regiões com defeitos e regiões sem defeitos, consideramos um modelo de cristal intermediário ao *cristal mosaico* onde a extinção secundária se torna presente e o dos *cristais perfeitos* onde a extinção primária está presente, isto é, o chamado de modelo de *cristais quase perfeito*, no qual os blocos são considerados grandes, ou seja, o suficiente

para permitir a extinção primária dentro deles, porém desorientados de modo que a coerência dos feixes entre os blocos seja desprezível.

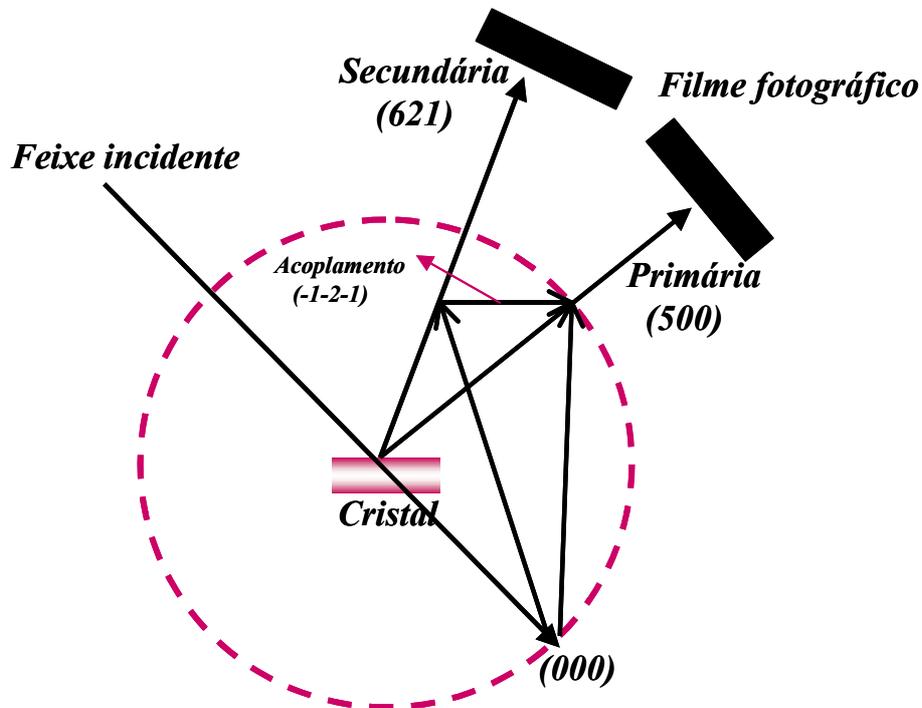


Figura 4.19: Ilustração das condições da topografia de raios-X para a amostra de $\text{LAHCL.H}_2\text{O}$ com relação ao plano primário, secundário e acoplamento.

A figura 4.20 mostra o mapeamento do pico (000) (500) (621), nota-se que a largura do pico no eixo ϕ de rotação é bem maior que a largura do pico no eixo ω de rotação, o mesmo observado na figura 4.15 que apresenta $\text{FWHM}=18''$ para ω e na figura 4.16 que apresenta $\text{FWHM}=31''$ para ϕ . Na figura 4.20 temos a confirmação para o caso de um modelo de cristal quase perfeito, observado a largura em ϕ maior que a largura em ω , não havendo espalhamento entre os blocos e a extinção é, portanto primária (regime dinâmico) [MORELHÃO et al., 1996, PINSKER, 1977].

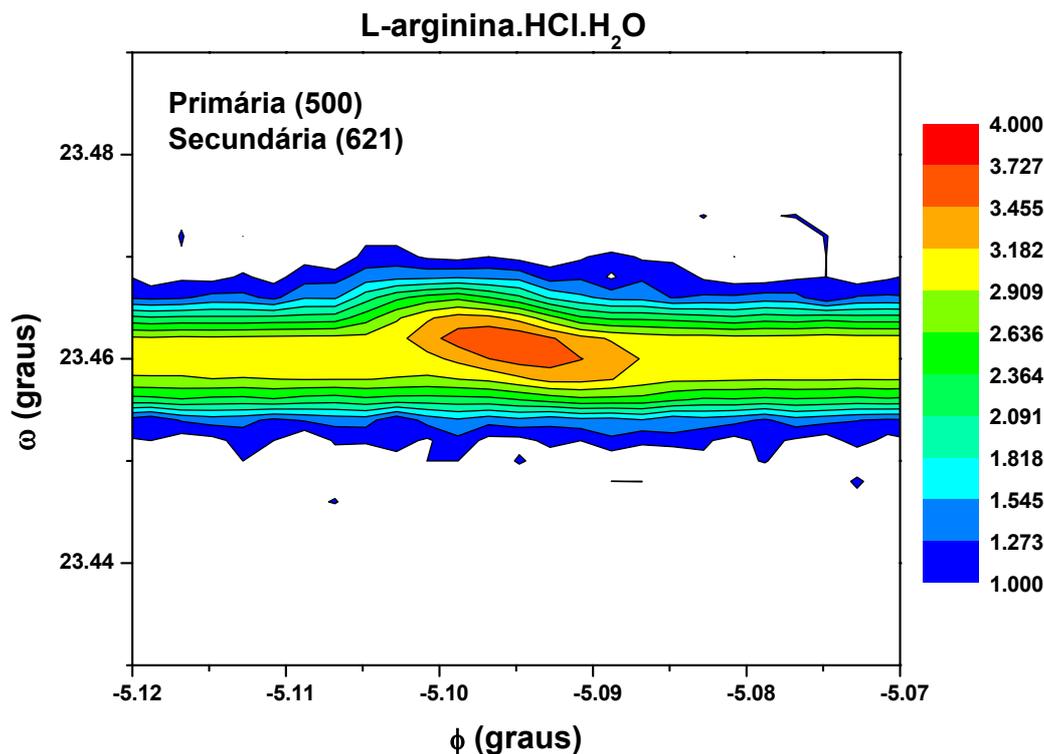


Figura 4.20: Mapeamento $\omega:\phi$ do pico (000) (500) (621) do cristal de L-ArgHCl.H₂O, classificado como modelo de cristal quase perfeito.

4.6 - Resultados referentes aos casos especiais da difração múltipla.

A figura 4.21 mostra a varredura *Renninger* (dois campos, nulo e 5×10^5 V/m) para outro monocristal de L-arginina.HCl.H₂O pura com comprimento de onda 1,743 Å, primária (500) e eixo de referência [010]. Somente alguns picos foram indexados para facilitar a visualização. Usando a definição da sensibilidade de um pico secundário, correspondente a uma reflexão secundária com β' pequeno, entre a entrada e saída do nó recíproco na esfera de Ewald, mostrado na equação (2.6.15) para um cristal monoclinico, foi realizado um estudo no pico secundário correspondente a uma reflexão secundária (1-74), com um ângulo razoavelmente pequeno ($\beta' = 35,3^\circ$). Pode-se observar que o pico

correspondente é bem sensível à aplicação do campo elétrico na direção Y, sendo deslocado para direita de $0,051^\circ$ como pode ser observado na figura 4.21, também é possível notar que os picos secundários que apresentam um β' grande, como é o caso da reflexão secundária (204) com ($\beta'=78,1^\circ$), não se observa praticamente nenhuma mudança. Outra evidencia da sensibilidade desses picos, quando apresenta β' pequeno é mostrada na reflexão secundária (44-7) com ($\beta'=45,74^\circ$), mostrando um deslocamento na posição do pico de $0,013^\circ$ quando é aplicado um campo elétrico de 5×10^5 V/m. Estudo de transição de fase estrutural do Sal de Rochelle [DOS SANTOS, 2006], mostrou que quando se tem um ângulo grande entre a entrada e a saída do nó recíproco da esfera de Ewald, indica que certamente o seu pico correspondente apresentará apenas um pequeno deslocamento angular quando a temperatura varia, porém quando se tem um ângulo pequeno foi observada uma sensibilidade maior na variação do pico em função da variação da temperatura. A partir desses picos sensíveis foi possível obter os parâmetros de rede com maior precisão da amostra do Sal de Rochelle para cada temperatura.

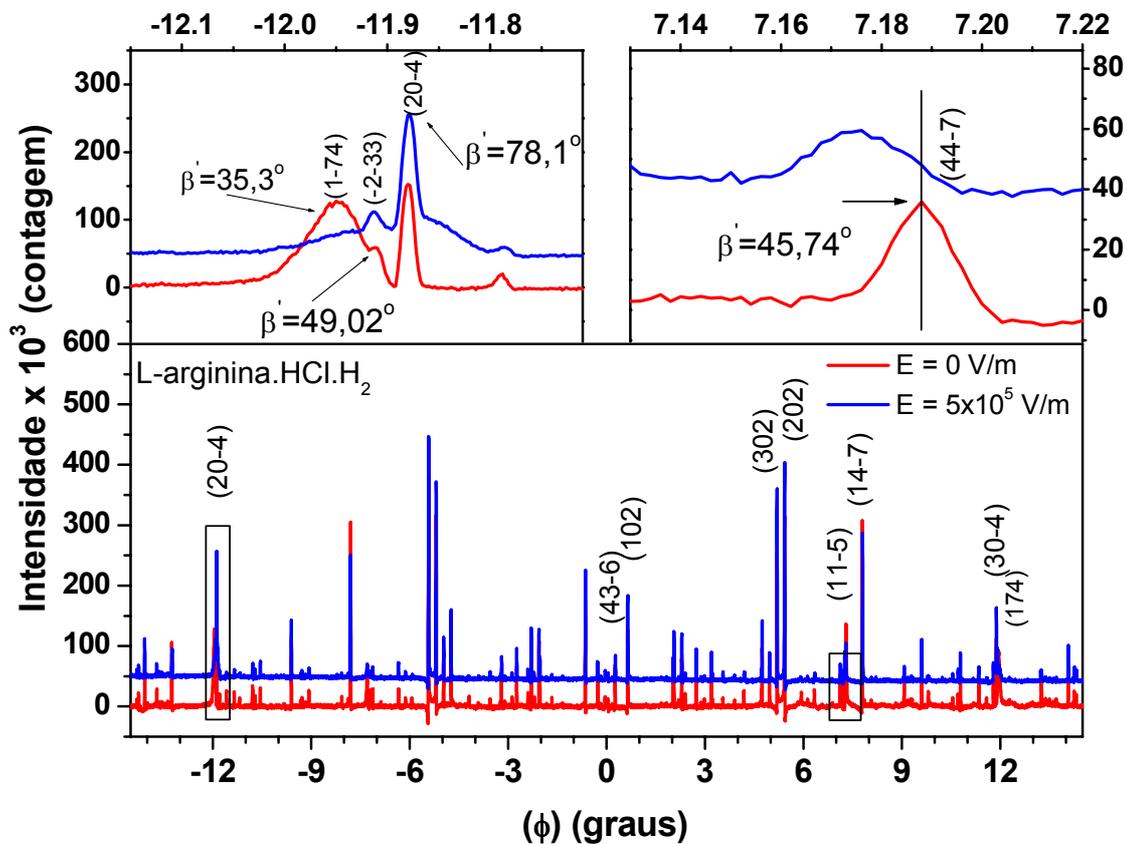


Figura 4.21: Varredura *Renninger* no cristal de L-AHCl.H₂O, com primária (500).

Para evidenciar melhor a importância do ângulo β' , quando ele é pequeno, foi realizado um estudo em duas regiões distintas de outra amostra de L-arginina.HCl.H₂O, através da observação da sensibilidade de um pico que apresenta um valor de β' pequeno. Na figura 4.22 pode-se observar o cristal utilizado para essa análise com duas regiões distintas.

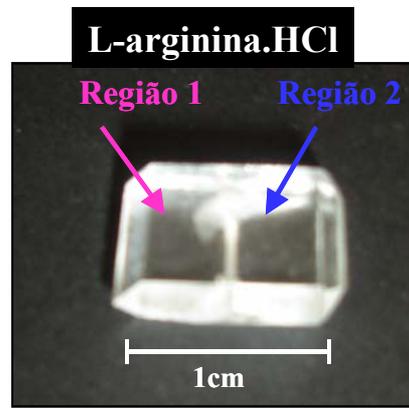


Figura 4.22: Cristal de L-arginina.HCl.H₂O apresentando 2 regiões distintas.

Observamos que à medida que trasladamos o cristal no eixo y, posição perpendicular ao feixe referente à amostra no equipamento, vemos que o pico mais largo, ou seja, com β' pequeno e por ser mais sensível, tem um deslocamento maior comparado com outros picos. Provavelmente isso ocorre pela existência de regiões com defeitos no cristal. A figura 4.23 mostra a região em torno do espelho de 0° , com primária (500), evidenciando o pico secundário correspondente a uma reflexão secundária (-325) em estudo que apresenta $\beta' = 32,92^\circ$ razoavelmente pequeno comparado com os demais picos.

Varredura Renninger (500) $\lambda = 1,76014\text{\AA}$

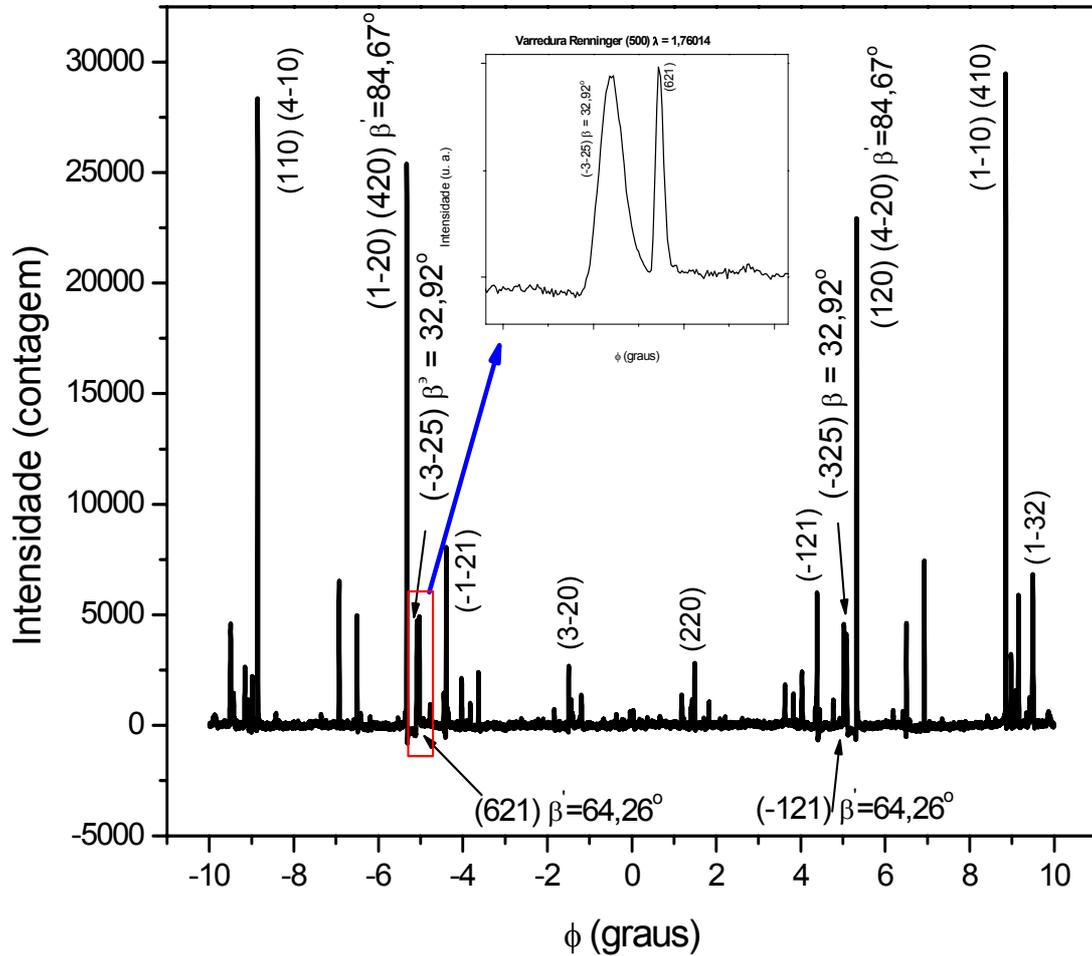


Figura 4.23: Varredura Renninger em torno do espelho (0°), evidenciando o pico em estudo.

Na figura 4.24 mostra as curvas de “rocking” medidas na região 1 e região 2 sendo uma ótima ferramenta para o estudo unidimensional, fornecendo informação apenas na direção normal à superfície, isto é perpendicular aos planos difratantes. Como podemos notar na figura, pela largura da curva de “rocking” de 12° , a região 1 apresenta uma qualidade cristalina razoável. A curva de “rocking” na região 2 mostra dois ou mais picos convolucionados, implicando que o feixe está atingindo uma região no cristal onde se encontram dois ou mais blocos cristalinos desorientados.

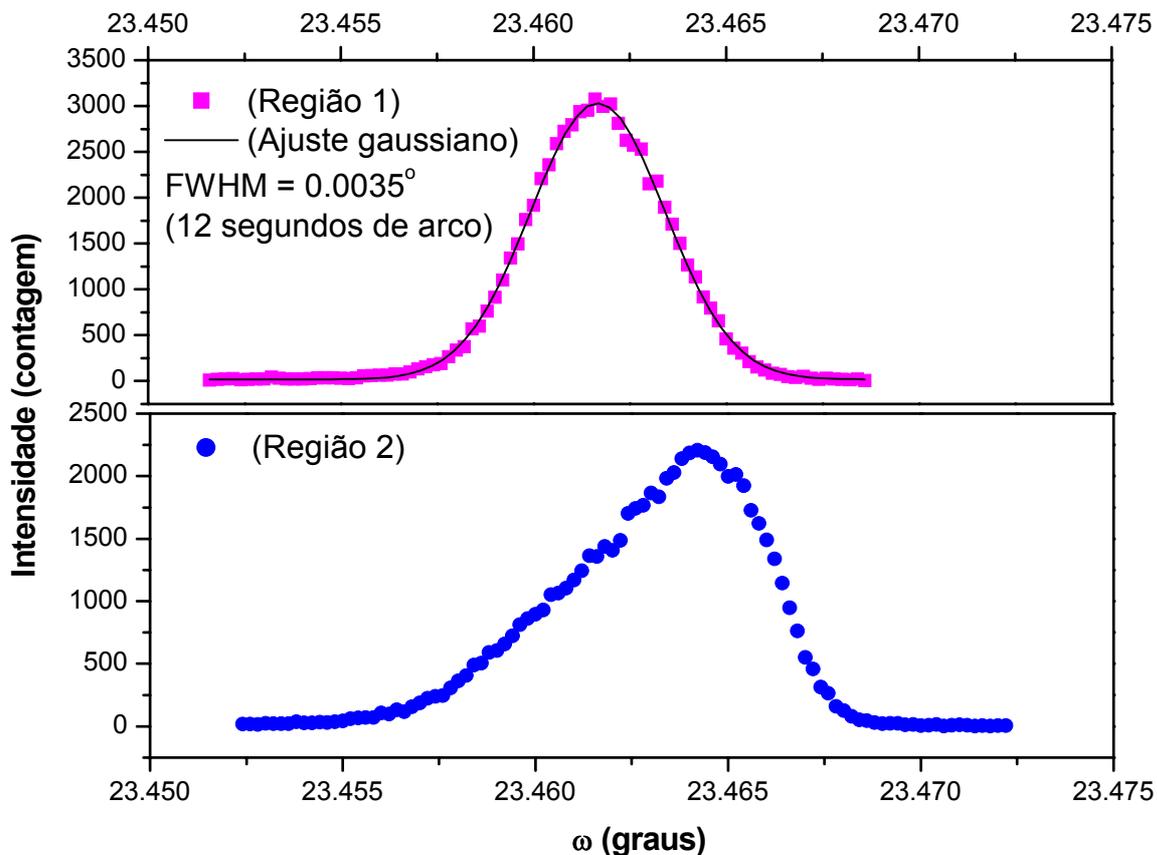


Figura 4.24: Curvas de “Rocking” para L-arginina.HCl (500) para região 1 e para região 2.

A figura 4.25 mostra uma comparação do pico secundário (-325) que é sensível, apresentando $\beta = 32,92^\circ$ para essas duas regiões, onde é possível observar um deslocamento da posição desse pico na região 2. Nesta figura 4.25, também é possível notar que no caso da DMRX para esse pico secundário (-325) o defeito é mais evidenciado na região 1, onde apresenta um pico mais largo FWHM = 109 segundos de arco, comparado com seu pico correspondente na região 2 com FWHM = 86 segundos de arco, ao contrário da curva de “rocking” que observa-se uma região de qualidade cristalina razoável na região 1. Portanto, esse é mais outro exemplo onde pôde-se evidenciar o poder da técnica de DMRX em revelar defeitos nos planos, para este caso no plano (-3-25).

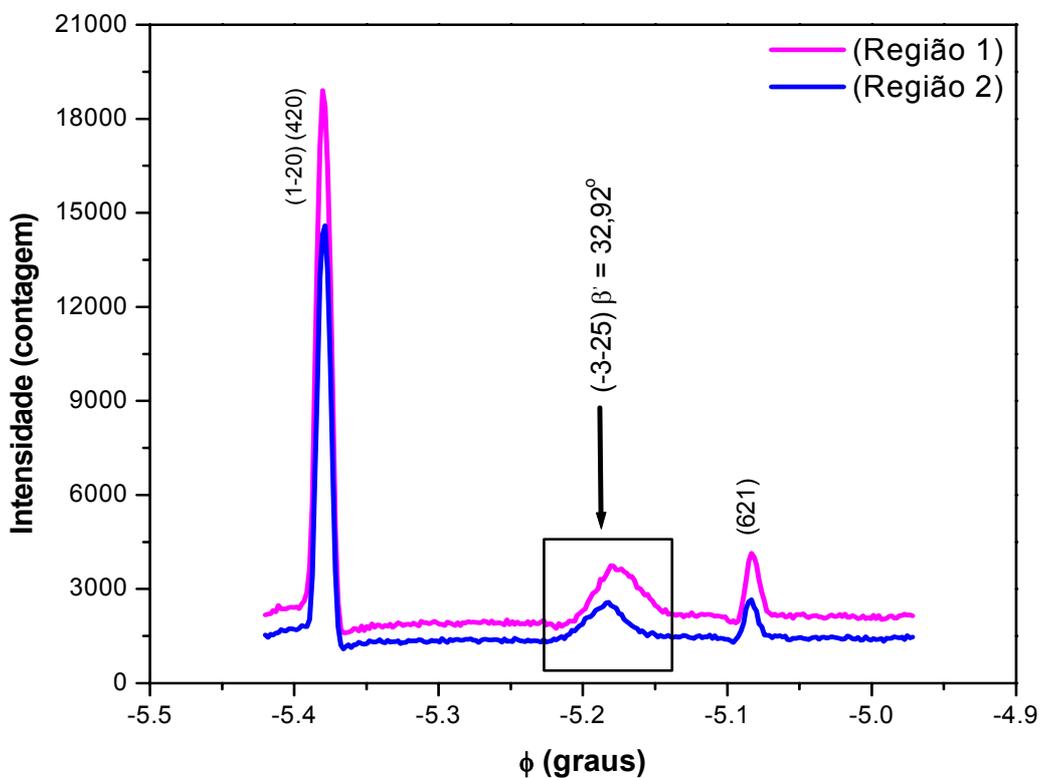


Figura 4.25: Alguns picos da VR com primária (500), comparando o pico (-3-25) na região 1 e região 2.

Outra forma mais imediata de se chegar a essa mesma conclusão é pela análise das larguras no mapeamento $\omega:\phi$. Esses dois mapeamentos são mostrados nas figuras 4.26 (a) e (b) para ambas as regiões. Nestas figuras notamos a variação da largura em ω na região 2, devido à existência de dois ou mais picos, provavelmente causadas pelos defeitos. Pode-se notar também que a largura em ϕ na região 1 é maior que a largura na região 2, confirmando portanto o que foi observado nas figuras 4.24 e 4.25.

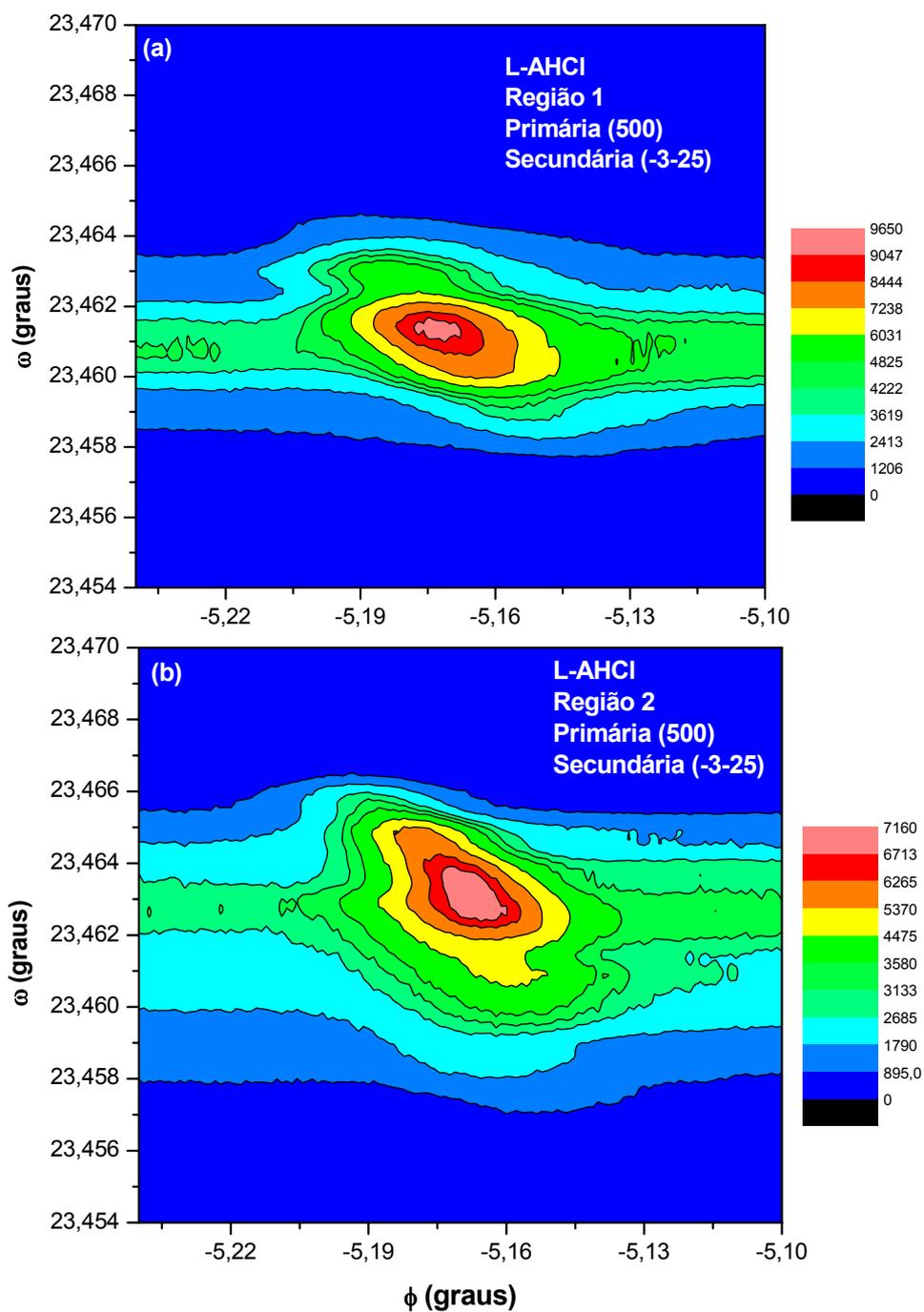


Figura 4.26: Comparação entre os mapeamentos $\omega:\phi$ do pico (000) (500) (-3-25) na região 1 (a) e região 2 (b).

Para outro monocristal de L-arginina.HCl.H₂O, realizamos um estudo sobre o efeito do campo elétrico na perfeição cristalina através da difração múltipla de raios-X. A varredura *Renninger* foi realizada na reflexão primária (800), mostrada na figura 4.27. Para isso, medimos picos de difração para um caso de 3 feixes (000)(800)(420) para dois campos aplicados na direção y, com campo elétrico 0V/m e campo elétrico de 400000V/m para demonstrar a sensibilidade existente nos picos de difração múltipla envolvendo feixe secundário que se propaga paralelo a superfície (BSD). A figura 4.28 mostra as curvas de “rocking” medidas antes e após a aplicação do campo elétrico.

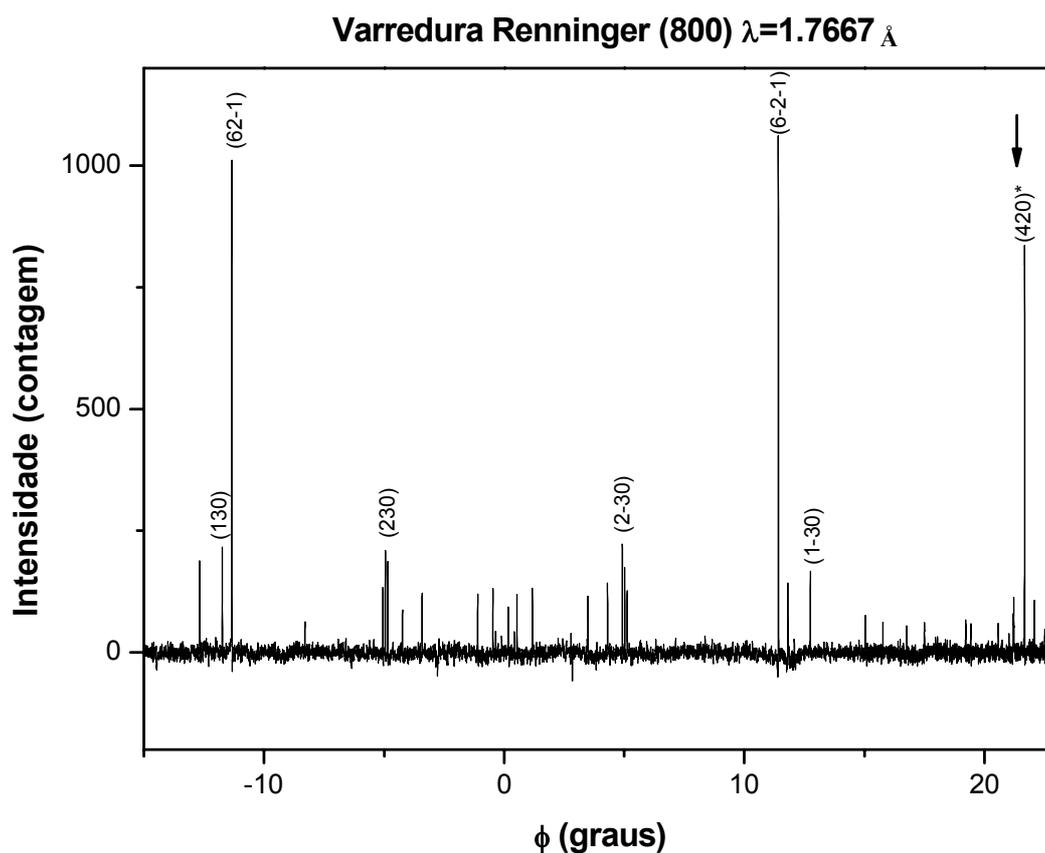


Figura 4.27: Varredura *Renninger* para a reflexão (800), mostrando o espelho de simetria $\phi=0^\circ$.

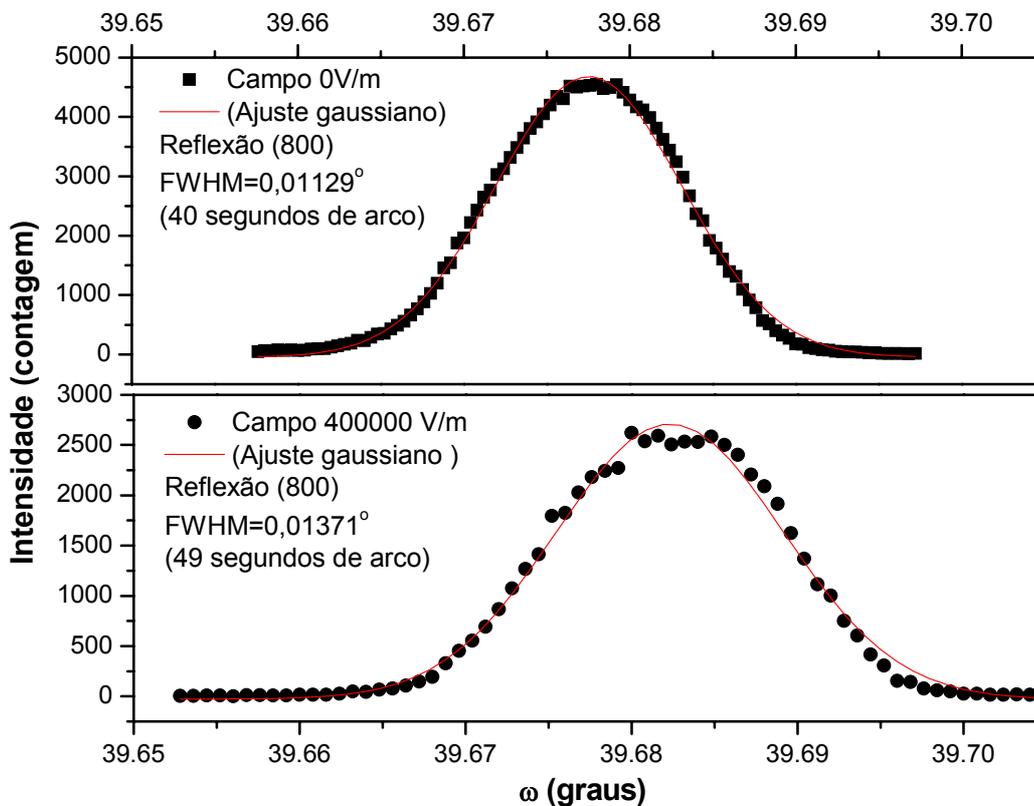


Figura 4.28: Curvas “Rocking” para L-arginina.HCl (800) sem campo elétrico e após aplicação do campo elétrico.

Pode-se notar na figura 4.28, uma mudança significativa (de 9 segundos) na largura do pico, esse aumento é atribuído a defeitos, que se encontra em planos paralelos à superfície, e que foram revelados pelo campo elétrico.

Para obter as informações da perfeição cristalina na superfície da amostra usamos a difração múltipla de raios-X, através do pico BSD (420) que aparece a $21,65^\circ$ do espelho de 0° (assinalado por uma seta), tendo como reflexão primária (800) e comprimento de onda $1,7667 \text{ \AA}$, mostrado na figura 4.27.

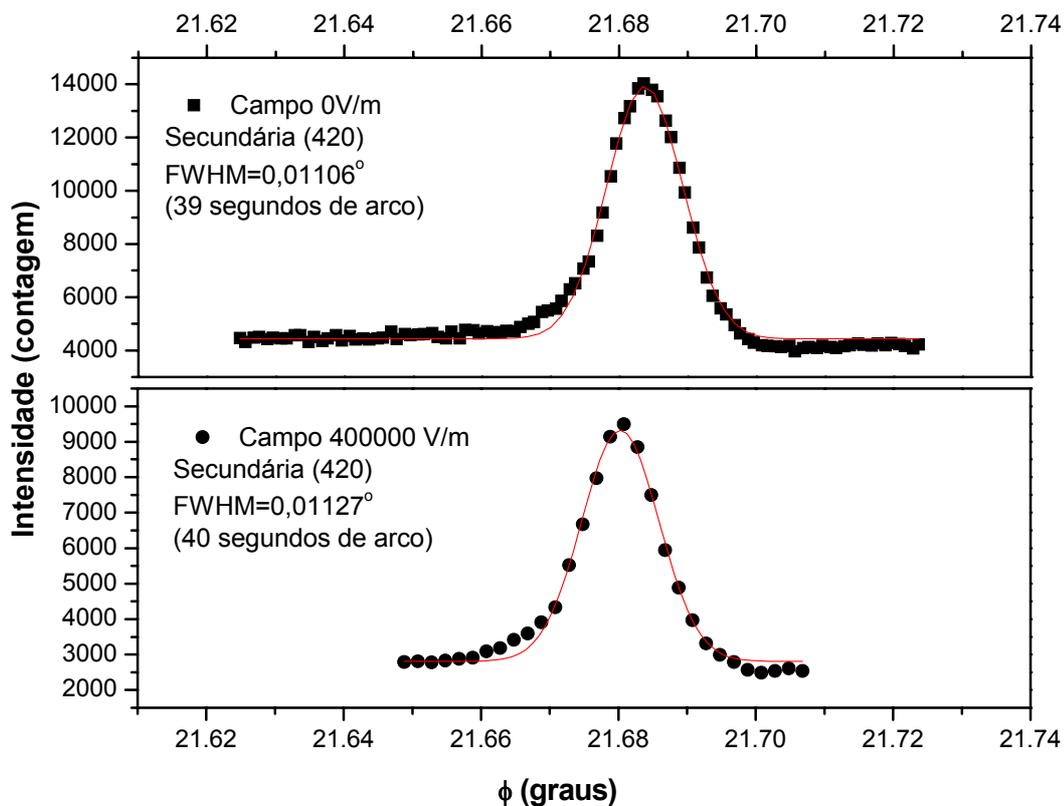


Figura 4.29: Efeito visível do campo elétrico no pico BSD (420).

Na figura 4.29 são mostradas duas medidas em torno do pico de difração múltipla, sem campo elétrico e com um campo elétrico aplicado de 400000V/m. Nota-se que o campo elétrico induz um alargamento no pico de aproximadamente 1 segundo de arco no pico BSD, ou seja, o campo elétrico provoca uma distorção no cristal pela sua atuação nos dipolos elétricos que é constituído o cristal. Uma visualização mais rica do estado cristalino do cristal é pelo mapeamento $\omega:\phi$ nesse pico de difração múltipla. Neste mapeamento podemos inferir se o espalhamento ocorre sob regime dinâmico (cristal quase perfeito, na qual o Si é um bom exemplo) ou o regime cinemático (cristal mosaico).

O regime de espalhamento dinâmico só ocorre quando a largura à meia altura em ϕ é maior que a largura em ω . [HAYASHI et al., 1997]. Para este monocristal de L-arginina.HCl.H₂O, observamos que não apresenta uma boa perfeição cristalina de acordo com a curva de “rocking” mostrada na figura 4.28, portanto é classificado como um cristal mosaico. Conseqüentemente, o regime de espalhamento é cinemático e a largura em ω é maior ou quase igual à largura em ϕ no mapeamento do pico BSD (000)(800)(420) para L-arginina.HCl.H₂O antes e após a aplicação do campo elétrico, como pode ser observado na figura 4.30. Essa mesma diferença, na largura em ω e em ϕ , pode ser encontrada nas figuras 4.28 e 4.29, respectivamente.

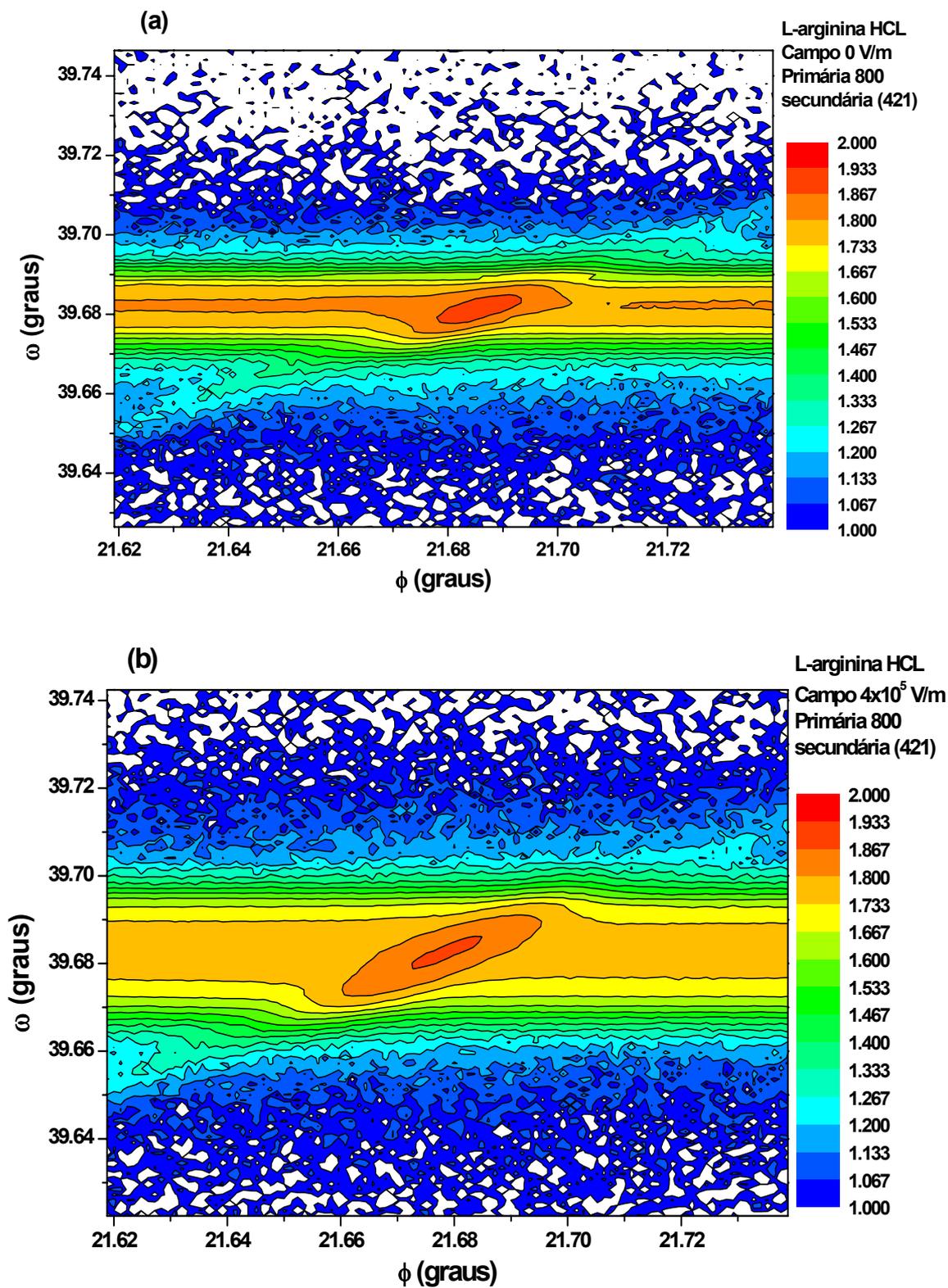


Figura 4.30: Mapeamento do pico BSD (420) antes (a) e após (b) a aplicação do campo elétrico.

Conclusões

Neste trabalho usamos a técnica de difração múltipla de raios-X, com a fonte de radiação Síncrotron, no estudo das deformações estruturais da amostra de L-arginina.HCl.H₂O: Fe (5%) induzidas por campo elétrico. Essas deformações foram obtidas ao longo das direções [100], [010], [001] e [101], o que possibilitou a determinação dos 4 coeficientes piezelétricos d_{21} , d_{22} , d_{23} e d_{25} .

Uma vantagem que foi encontrada usando esse método é a determinação para uma específica direção onde o campo elétrico é aplicado, de mais de um coeficiente piezelétrico da L-arginina HCl. H₂O : Fe (5%). Isto é explicado pelo fato da técnica de DMRX fornecer informações tridimensionais sobre a rede cristalina analisada, apresentando também grande sensibilidade em medir pequenas deformações nos parâmetros de rede, induzidas por um campo elétrico externo. Deve-se lembrar que para esse experimento, somente um arranjo experimental foi utilizado.

Com a determinação dos coeficientes neste trabalho foi possível relacionar os coeficientes piezelétricos da amostra de L-arginina.HCl.H₂O com a **L-arginina-HCl.H₂O : Fe**, notando que os coeficientes d_{21} , d_{22} e d_{25} com a incorporação dos íons de Fe³⁺ provavelmente deve ter causado uma mudança no arranjo dos domínios ferroelétricos, de tal forma a dificultar o alinhamento dos dipolos com o campo elétrico, causando, portanto, um decréscimo nesses coeficientes medidos com relação aos coeficientes determinados anteriormente para a amostra de L-arginina.HCl.H₂O pura.

Com os resultados indicados neste trabalho e no trabalho da L-arginina.HCl.H₂O [ALMEIDA et al., 2003, ALMEIDA et al., 2006], pode-se mostrar que a técnica de difração múltipla de raios-X é uma ferramenta poderosa na determinação de coeficientes piezelétricos de monocristais.

Outros resultados interessantes são as medidas de topografia de raios-X em condição de DMRX, permitindo a possibilidade de observar defeitos em planos secundários do cristal, ou seja, defeitos no interior do cristal, através da análise dos filmes fotográficos com exposições feitas para o feixe primário e secundário. A vantagem dessa técnica utilizada como sonda na topografia, está na facilidade em se obter simultaneamente mais de uma topografia do cristal, além de escolher o plano desejado na realização da medida.

E finalmente o estudo dos casos especiais da DMRX para o cristal de L-AHCl.H₂O, confirmando a sensibilidade nos picos secundários quando o ângulo β' é pequeno e a importância do mapeamento para o estudo de perfeição cristalina, já que nos fornece inúmeras informações sobre a nossa amostra, ao contrário da curva de “rocking” que fornece informações apenas na direção normal à superfície, isto é perpendicular aos planos difratantes.

Extensões deste trabalho para o futuro

Uma aplicação imediata do método é a determinação dos demais coeficientes piezelétricos do cristal de L-arginina.HCl.H₂O : Fe (5%).

Estudo de defeitos na superfície em amostras de aminoácidos, usando o mapeamento $\varpi:\phi$ e condição de difração múltipla que envolva feixes secundários paralelos a superfície, causados pelo tratamento superficial.

Estudo de topografia em condição de difração múltipla de raios-X em cristais de L-arginina.HCl.H₂O crescido pelo método de vapor-difusão (alta perfeição cristalina) e utilizando um filme com granulometria menor. Nesse método é necessário adicionar TMS (**Tetramethoxysilan**) 10% em volume na solução aquosa. A função do gel é evitar vibração durante o crescimento e o álcool (na atmosfera) difundir na solução provocando a queda na taxa de crescimento [HENISCH, 1996].

Referências

ABRAGAM, A.; BLEANEY, B., *EPR of Transition Ions* Clarendon, Oxford, 1970.

AGGARWAL, M.D.; CHOI, J.; WANG, W.S.; BHAT, K.; LAL, L.B.; SHIELDS, A.D.; PENN, B.G.; FRAZIER, D.O. Solution growth of a novel nonlinear optical material: L-histidine tetrafluoroborate. *J. Cryst. Growth*, v. 204, p. 179-182, 1999.

ALMEIDA, J.M.A.; MIRANDA, M.A.R.; AVANCI, L.H., DE MENEZES, A.S., CARDOSO, L.P.; SASAKI, J.M. Piezoelectric coefficients d_{14} , d_{16} , d_{34} and d_{36} of an L-arginine hydrochloride monohydrate crystal by X-ray three-beam diffraction. *J. Synchr. Radiation*, v. 13, p. 435-439, 2006.

ALMEIDA, J.M.A.; REMÉDIOS, C.M.R.; SASAKI, J.M.; MELO, F.E.A.; FREIRE, P.T.C.; MIRANDA, M.A.R.; CARDOSO, L.P.; DOS SANTOS, A.O.; KYCIA, S. Piezoelectric coefficients of L-arginine hydrochloride monohydrate obtained by X-ray multiple diffraction using synchrotron radiation. *Journal of Applied Crystallography*, v. 36, p. 1348-1351, 2003.

ARMSTRONG, F.B. *Biochemistry*: 2.ed. New York: Oxford University Press, p. 68, 1983.

AUTHIER, A. *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. published in the United States by Oxford University Press Inc., New York, 2001.

AVANCI, L.H.; CARDOSO, L.P.; GIRDWOOD, S.E.; PUGH, D.; SHERWOOD, J.N.; ROBERTS, K.J. Piezoelectric coefficients of mNA organic nonlinear optical material using synchrotron X-ray multiple diffraction. *Phys. Rev. Lett.* V. 81 (24), p. 5426-5429, 1998.

AVANCI, L.H.; CARDOSO, L.P.; SASAKI, J.M.; GIRDWOOD, S.E.; ROBERTS, K.J.; PUGH, D.; SHERWOOD, J.N. Synchrotron-radiation x-ray multiple diffraction applied to the study of electric-field-induced strain in an organic nonlinear optical material. *Physical Review B*, v. 61(10), p. 6506, 2000.

AZÁROFF, L.V. *Elements of X-ray Crystallography*, Mc Grow-Hill, United States of America, 1968.

BARRET, C. S. Trans. AIME 161, p.15, 1945.

BARSCH, G. R. X-ray determination of piezoelectric constants. *Acta Crystallographica*, v. A32, p. 575-586, 1976.

BERG, W. *Naturwisse*, v. 19, p. 391, 1931.

BHALLA, A.S.; BOSE, D.N.; WHILE, E.W.; CROSS, L.E. Precise x-ray determination of small homogeneous strains applied to direct measurement of piezoelectric constants. *Physica Status Solid*, v. 7(a), p. 335-339, 1971.

BONSE, U.; KAPPLER, E. Röntgenographische abbildung des verzerrungsfeldes einzelner versetzungen in germanium-einkristallen. *Zeitschrift für naturforschung part a-astrophysik physik und physikalische chemie*, v. 13 (4), p. 348, 1958.

BOWEN, D.K.; TANNER, B.K. *Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods*. Plenum Press. *New York*. 1980.

BOWEN, D.K.; TANNER, B.K. *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*. Taylor & Francis. *New York*: (Reprinted 2001, 2002).

BRAGG, W.L. Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, p. 43, 1913.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI E.A.; RICCI, F.P. Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. *Nuclear Instruments & Methods*, v. 35, p. 223-228, 1958.

CAMPOS, C.; SANJURJO, N.L.; CHANG, S.L. X-ray surface waves at large-angle incidence under multi-beam excitation. *Physics Letters*, v. A246, p. 441-445, 1998.

CHANG, L.C.; READ, T.A.; WECHSLER, M.S. Reversible Single-Crystal Rocking-Curve Broadening, *Acta Crystallographica*, v. 6, p. 567, 1953.

CHANG, S.L. *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*. Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., Vol. 50, Berlin, Heidelberg, New York, 1984.

CHANG, S.L. A multibeam x-ray topographic method for a double-crystal arrangement. *J. Appl. Phys.*, v. 53(4), p. 2988-2990, 1982.

COLE, H.; CHAMBERS, F.W.; DUNN, H.M. Simultaneous diffraction - indexing umweganregung peaks in simple cases. *Acta Crystallographica*, v. 15, p.138, 1962.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice hall, third edition, 2001.

CURIE, P.; CURIE, J. Bulletin n° 4de la Société Minéralogique de France, tome 3, 90, 1880a.

CURIE, P.; CURIE, J.C.R. Acad. Sc. Paris, tome 91, 294, 1880b.

DARWIN, C.G., *Phil. Mag.*, v. 27, p. 315, 1914.

DE MENEZES, A.S.; DOS SANTOS, A.O.; ALMEIDA, J.M.A.; SASAKI, J.M.; CARDOSO, L.P. Piezoelectric coefficients of L-histidine hydrochloride monohydrate obtained by synchrotron x-ray Renninger scanning, *Journal of Physics:Condensed Matter*, v. 19, 106218 (9pp), 2007.

DOLAIN, C.; JIANG, H.; LEGER, J.M.; GUIONNEAU, P.; HUC, I. Chiral induction in quinoline-derived oligoamide foldamers: Assignment of helical handedness and role of

steric effects. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127 (37), p. 12943-12951, 2005.

DOS SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.P.; SASAKI, J.M.; MIRANDA, M.A.R.; MELO, F. E.A. X-ray multiple diffraction as a probe to determine all the piezoelectric coefficients of a crystal: Rochelle salt case. *J. Phys. Cond. Matter*, v.15, p. 7835, 2003.

DOS SANTOS, A. O. Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo, *Tese de doutorado*, 2006.

DOW, J.; JERSEN, L.H.; MAZUMDAR, S.K.; SRINIVASAN, R.; RAMACHANDRAN, G.N. Refinement of structure of arginine hydrochloride monohydrate. *Acta Crystallographica section B-structural crystallography and crystal chemistry*, v. B26, p. 11662, 1970.

DUBOIS, M.A, MURALT, T.P. Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e(31,f)$ of AlN and $\text{Pb}(\text{Zr-x,Ti1-x})\text{O}_3$ thin films. *Sensors and Actuators A-PHYSICAL*, v. 77 (2), p. 106-112, 1999.

EWALD, P.P. *Z. Kristallogr*, v. A97, 1937.

GE, W.W.; ZHANG, H.J.; WANG, J.Y.; LIU, J.H.; XU, X.G.; HU, X.B.; JUAN, L.; JIANG, M.H. Growth of large dimension BaWO_4 crystal by the Czochralski method. *Journal of Cryst. Growth*, v. 270, p. 582, 2004.

GÓES, J.C.; FIGUEIRÓ, J.A.C.; de PAIVA, J.A.C.; de VASCONVELOS, I.F.; SOMBRA, A.S.B. On the piezoelectricity of anionic collagen films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 63, p. 465-470, 2002.

GUINIER, A. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications, INC. New York, 1994.

HAYASHI, M.A.; MORELHÃO, S.L.; AVANCI, L.H.; CARDOSO, L.P.; SASAKI, J.M.; KRETLY, C.; CHANG, S.L. Sensitivity of Bragg surface diffraction to analyze ion-implanted semiconductors. *Applied Physics Letters*, v. 71(18), p. 2614-2616, 1997.

HENISCH, H.K. *Crystal in gels and Liesegang Rings*. Dover Publication New York, 1996.

ISHERWOOD, B.J.; WALLACE, C.A. Measurement of lattice parameter of silicon using a double-diffraction effect. *Nature*, v. 212, p. 173, 1966.

Landolt-Börnstein Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology. Volume 1: "Elastic, Piezoelectric and Related Constants of crystals" e Volume 3: "Ferro and Antiferroelectric Substances".

LANG, A.R. Direct observation of individual dislocations by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, v. 29, p. 597-598, 1958.

LANG, A.R. The projection topograph - a new method in x-ray diffraction microradiography. *Acta Crystallographica*, v. 12, p. 249-250, 1959.

LANG, S.B. Bibliographies on Piezoelectricity and Pyroelectricity of Polymers. *Ferroelectrics*, v. 103, p. 219, 1990.

LANG, S.B. Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity 5. *Ferroelectrics*, v. 138 (1-4): 113-304 1993.

LEUNG, C.M.; CHAN, H.L.W.; SURYA, C.; FONG, W.K.; CHOY, C.L.; CHOW, P.; ROSAMUND, M. Piezoelectric coefficient of GaN measured by laser interferometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 254, p. 123-127, 1999.

LIMA, R.J. ; FREIRE, P.T.C.; SASAKI, J.M.; MELO, F.E.A.; MENDES, J. Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33 (8), p. 625-630, 2002.

LIPPMAN, G. "Sur le principe de la conservation de l'électricité", *Compt. Rend.* **92**, 1049-1051 & 1149-1152 (1881).; also in *Journal de Physique* **10**, 381-394 (1881); and *Ann. Chim. et Phys.* **24**, 145-178, 1881.

LIU, W.J.; FERRARI, C.; ZHA, M.; ZANOTTI, L.; JIANG, S.S. X-ray Topographic Characterization of L-arginine Phosphate Monohydrate Crystals. *Cryst. Res. Technol.*, v. 35 10, p. 1215-1219, 2000.

LONSDALE, K. Divergent-beam X-ray Photography of Crystals. *Philosophical transactions of the royal society of London series a-mathematical and physical sciences*, v. 240 (817), p. 219-&, 1947.

MACKIE, P.E.; YOUNG, R.A. Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data. *Acta Crystallographica*, v. A31, S198, 1975.

MALMROS, G.; THOMAS, J.O. Least-squares Structure Refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 10, p. 7, 1977.

MEERA, K.; MURALIDHARAN, R.; DHANASEKARAN, R.; MANYUM, P.; RAMASAMY, P. Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterisation, *Journal of Cristal Growth*, v. 263 (1-4), p. 524-531, 2004.

MONACO, S.B.; DAVIS, L.E.; VELSKO, S.P.; WANG, F.T.; EIMERL, D.; ZALKIN, A. Synthesis and characterization of chemical analogs of l-arginine phosphate. *Journal Crystal Growth*, v. 85, p. 252-255, 1987.

MORELHÃO, S.L.; AVANCI, L.H.; KYCIA, S. Aufhellung in series expansion solutions of three-beam X-ray diffractions, *unpublished*, http://www.if.usp.br/morelhao/arXvi_aufhellung.pdf.

MORELHÃO, S.L.; CARDOSO, L.P. X-ray multiple diffraction phenomenon in the evaluation of semiconductor crystalline perfection. *J. Appl. Cryst.*, v. 29, p. 446, 1996.

MORENO, A.J.D.; FREIRE, P.T.C.; MELO, F.E.A.; FILHO, J.M.; NOGUEIRA, M.A.M.; ALMEIDA, J.M.A.; MIRANDA, M.A.R.; REMEDIOS, C.M.R.; SASAKI, J.M. Low-temperature Raman spectra of monohydrated L-asparagine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35 (3), p. 236-241, 2004.

MUKERJI, S.; KAR, T. Knoop microhardness anisotropy and Young's modulus of L-arginine hydrochloride monohydrate and L-arginine hydrobromide monohydrate. *Materials Research Bulletin*, v. 35, p. 711-717, 1999.

MUKERJI, S.; KAR T. Thermal and spectroscopic studies of as-grown L-arginine hydrochloride monohydrate crystals. *Materials Chemistry and Physics*, v. 57(1), p. 72-76, 1998.

NEWKIRK, J.B. Method for the detection of dislocations in silicon by x-ray extinction contrast. *Physical Review*, v. 110, p.1465-1466, 1958b.

NEWKIRK, J.B. Subgrain structure in an Fe-Si crystal as seen by x-ray extinction contrast. *Journal of Applied Physics*, v. 29, p. 995-998, 1958.

NYE, J.F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957-Reimpressão de 1995, p 123-124).

Piezoelectricity. *Standards on Piezoelectricity* – Report published by Institute of Radio Engineers, v. 37, p.1378-1395, 1949.

PINSKER, Z.G. *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*. Springer Series Solid-State Science, vol. 3, Springer-Verlag, Berlin (1977).

PREUSS, E., KRAHL-URBAN, B. and RAINER, B. *Laue Atlas: Plotted Laue Back-reflection Patterns of the Elements, the Compounds RX and RX₂*, Edited by Kemforschungsanlage Jilich John Wiley and Sons (Halsted Press), New York, 1973.

PRIYA, S.; UCHINO, K. Dielectric and piezoelectric properties of the Mn-substituted Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal. *J. Appl. Physics*, v. 91 (7), p. 4515-4520, 2002.

REN, W.; ZHOU, H.J.; WU, X.Q.; ZHANG, L.Y.; YAO, X. Measurement of piezoelectric coefficients of lead zirconate titanate thin films by the normal load method using a composite tip. *Materials Letters*, v. 31 (3-6), p. 185-188, 1997.

RENNINGER, M. *Zeitschrift für Physik*, v.106, p. 141-176, 1937.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica A*, v. 22, p.151-152, 1967.

ROSSMANITH, E. Approximate calculation of multiple-diffraction patterns based on Renninger's kinematical 'simplest approach'. *J. Appl. Cryst.*, v. 33 (2), p. 921-927, 2000.

ROSSMANITH, E. Relationship between lorentz factor and peak width - development of a new peak-width formula and a generalized lorentz factor for single and multiple diffraction. *Acta Crystallographica*, v. A 48. p. 596-610, 1992.

ROSSMANITH, E. Single and multiple diffraction in non-absorbing perfect crystal spheres bathed in the monochromatic parallel incident beam: The intensity pattern of psi-scans calculated in the framework of the kinematical approach. *Z. Krist.* v. 213 (11), p. 563-568, 1998.

SEBASTIAN, M.T.; KLAPPER, H.; BOLT, R.J. X-ray-diffraction study of KTP (KTiOPO₄) crystals under a static electric-field. *J. Appl. Cryst.*, v. 25, p. 274-280, 1992.

“Special Issue on Piezoelectricity”, *Ferroelectrics*, 40(3 - 4) até 43(1-2), 1982.

STAHL, K.; KVICK, A.; ABRAHAMS, S.C. A synchrotron x-ray study of the surface-layer in stoichiometric LiNbO₃ on modulation by an applied electric-field. *Acta Crystallographica*, v. A46, 478-485, 1990.

Standards on Piezoelectricity – Report Published by the Institute of Radio Engineers, USA, v. 37, p. 1378-1395, 1949.

TANNER, B.K. *X-Ray Diffraction Topography*. Pergamon, Oxford, 1977.

TEODOR, I.M.; PETER, M.R.; PAVEL, A.B.; MARIN, M.G. X-ray diffraction topography investigation of the core in Bi₁₂SiO₂₀ crystals. *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 1651-1658, 2002.

VOIGT, W.; NACHR, G. **87**, Lehrbuch der Kristallphysik, 1st edition, 1910 (reimpresso em 1928 com um apêndice adicional), Leipzig: Teubner. W. Voigt, Gött. Nachr.

WARREN, B.E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York, 1990.

WOLFRAN, S. *A system for doing mathematics by computer*. Addison-Wesley Publishing Company, 1959, Inc., second edition.

WU, G.; MEININGER, C.J. Arginine Nutrition and cardiovascular function. *Journal of Nutrition*, v. 132, p. 2626-2629, 2002.

XU, D.; JIANG, M.H.; TAN, Z.K. A new phase matchable non-linear optic crystal - l-arginine phosphate monohydrate. *Acta Chimica Sinica*, v. 41 (6), p. 570-573, 1983.

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User's Guide, 2000.

YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R.B. YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R.B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 10, p. 262-269, 1977.

YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*. IUCr Monographs on Crystallography – 5. International Union of Crystallography. Oxford University Press. 1993.

ZACHARIASEN, W.H. *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. Printed in the United States of America, Third Printing November 1951.

ZHANG, J.F.; CHEN, Y.; CHEN, R.; LIANG, J. Importance of chirality and reduced flexibility of protein side chains: A study with square and tetrahedral lattice models. *Journal of Chemical Physics*, v. 121 (1), p. 592-603, 2004.