

Determinação dos coeficientes piezoelétricos do cristal
L-arginina hidrocloreídrica monohidratada por difração
múltipla de raios-X usando uma fonte de radiação Síncrotron

Aluna: Juliana Marcela Abraão de Almeida

Orientador: Dr. José Marcos Sasaki - UFC

Dissertação apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Ceará, para a obtenção
do título de Mestre em Física

Fortaleza, julho de 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Data: Julho 2003

Orientador:

Dr. José Marcos Sasaki - UFC

Banca examinadora:

Dr. Lisandro Pavie Cardoso - IFGW/UNICAMP

Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo - UFC

DEDICO:
À minha mãe, Ildonete por estar
sempre ao meu lado:
Apoiando-me em todas as
decisões, por sua confiança,
carinho e amor.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim." (Chico Xavier)

Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na estação XRD1, com apoio do CNPq, FAPESP e FUNCAP.

Índice

Índice	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	ix
Agradecimentos	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
1 Introdução	1
1.1 <i>Cristais de aminoácidos</i>	1
1.2 <i>Piezoelasticidade</i>	3
1.3 <i>Difração Múltipla de Raios-X</i>	7
1.4 <i>Objetivos</i>	8
2 Piezoelasticidade	9
2.1 <i>O efeito piezoelétrico inverso</i>	10
2.2 <i>Deformações induzidas por um campo elétrico externo</i>	13
2.2.1 <i>Análise para L-arginina HCl</i>	17
2.2.2 <i>Relações entre deformações induzidas, campo elétrico e coeficientes piezoelétricos.</i>	20
3 Difração múltipla de Raios-X	24
3.1 <i>Difração múltipla com radiação Síncrotron</i>	28
3.2 <i>Posição dos picos de difração Múltipla em um diagrama Renninger</i>	29
3.2.1 <i>Posição do pico de difração múltipla para L-arginina HCl</i>	31

4	Experimental	33
4.1	<i>Crescimento do cristal de L-arginina HCl</i>	33
4.2	<i>Fotos dos cristais</i>	34
4.3	<i>Dados estruturais da L-arginina HCl</i>	35
4.4	<i>Caracterização da L-arginina HCl por difratometria em amostra cristalina</i>	37
4.5	<i>Orientação, corte e polimento</i>	38
4.6	<i>Medidas de Difração Múltipla com Radiação Síncrotron</i>	39
4.6.1	<i>Características da estação XRD1 do LNLS</i>	41
4.7	<i>Aplicação do Campo Elétrico</i>	42
5	Resultados e discussões	44
5.1	<i>Refinamento Rietveld</i>	44
5.2	<i>Resultados para L-arginina HCl</i>	46
6	Conclusões	57
	Extensões deste trabalho para o futuro	59
	Apêndice	60
	Referências	67

Lista de Tabelas

4.1	Características dos cristais de L-arginina HCl, [DOW et al., 1970].	36
4.2	Características da estação XRD1	41
5.1	Reflexões secundárias (hkl) e de acoplamento $(00l_0)$ -(hkl) e suas posições angulares de entrada e saída na varredura Renninger.	52

Lista de Figuras

1.1	Ligações comuns aos aminoácidos	3
2.1	Efeito da tensão em dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer no interior do cristal. θ é o ângulo entre eles.	14
3.1	(a) Representação da difração de raios-X no espaço real e no espaço recíproco para o caso de dois feixes e (b) para o caso de três feixes simultâneos.	26
3.2	Representação do caso de três feixes do fenômeno de difração múltipla. A lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos neste exemplo, P e S. Os planos P-S representam o plano de acoplamento.	27
4.1	Cristais utilizados no experimento de difração múltipla.	34
4.2	Estrutura da L-arginina HCl	35
4.3	Molécula da L-arginina	37
4.4	(a) Goniômetro de quatro eixos. (b) Identificação dos eixos utilizados nos experimentos de DM na estação XRD1 do LNLS	40
4.5	Esquema para a aplicação de campo elétrico permitindo a realização de varredura Renninger e ω com a mesma montagem e alinhamento. . .	43
5.1	Refinamento Rietveld do cristal de L-arginina HCl.	45
5.2	Curva de rocking (004) da L-arginina HCl.	48

5.3	Diagrama indexado de difração múltipla para L-arginina HCl monohidratada, próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi=0^\circ$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.	49
5.4	Efeito do campo elétrico na posição do pico de difração múltipla, correspondente à reflexão secundária (665), em função do campo elétrico.	50
5.5	Efeito do campo elétrico na posição do pico de difração múltipla, correspondente à reflexão secundária (3-55), em função do campo elétrico.	51
5.6	Coefficiente piezoelétrico d_{22} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} . .	53
5.7	Coefficiente piezoelétrico d_{23} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} . .	54
5.8	Coefficiente piezoelétrico d_{21} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} . .	55
5.9	Coefficiente piezoelétrico d_{25} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} . .	56
7.1	Representação geométrica de difração múltipla na rede recíproca, mostrando os vetores utilizados para determinar a posição do pico.	61
7.2	(a) Relação geométrica entre β' , ϕ_0 e ϕ_{IN} , (b) Relação geométrica entre β' , ϕ_0 e ϕ_{OUT}	66

Agradecimentos

Ao professor José Marcos Sasaki, pela orientação e incentivo na elaboração deste trabalho. Agradeço especialmente a confiança depositada e o apoio incondicional em todos os momentos, fazendo crescer em mim admiração e respeito ao seu espírito científico.

Ao professor Francisco Erivan de Abreu Melo, pela amizade e participação na banca examinadora deste trabalho.

Ao professor Lisandro Pavie Cardoso, pela amizade e participação na banca examinadora deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de raios-X da Universidade Federal do Ceará, Alan, Cláudio, Lucas, Maxwell, Ricardo, Angela e especialmente ao Marcus Aurélio pela amizade, incansáveis discussões e apoio durante toda a elaboração deste trabalho.

”Um sonho é somente um sonho se o sonhamos a sós; mas, se sonhamos com nossos amigos, será o começo de algo real.” (D. Helder Câmara) - Obrigada Mylene, Isabel e Mayara por terem realizado esse sonho comigo.

A todos os meus colegas da pós-graduação Lazaro, Jean, Marília, Claus, Mário,

Pedro, João José, Waldeci, Wagner e Euzenil pela amizade e cordialidade que me dedicaram. Ao Adenilson da Unicamp, pela constante ajuda.

A todos os professores do Departamento de Física da UFC que contribuíram na minha formação.

A todos os funcionários do Departamento de Física da UFC, especialmente secretaria, coordenação da pós-graduação e biblioteca: Creuza, Elias, Rejane, Ana Cleide e Regina.

Ao Stefan Kycia coordenador da estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, pela ajuda durante as medidas feitas no LNLS.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

A Deus

À minha mãe, Ildonete Abraão Simões por estar sempre presente ao meu lado apoiando-me e incentivando-me ao longo de toda a minha vida, com sua confiança, carinho e amor.

À minha irmã Ana Carolina pelo incentivo dado para a realização deste trabalho.

A presença constante do meu avô Israel em todo meu caminho, que hoje está ao meu lado em forma de luz.

Ao Pedro Camelo pela sua cumplicidade, sempre incentivando-me e dando força para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, distorções produzidas na célula unitária de cristais piezoelétricos sob a ação de um campo elétrico externo, E , são investigadas através da técnica de difração múltipla de raios-X com radiação Síncrotron.

Aqui se apresenta uma nova metodologia para facilitar a determinação dos coeficientes piezoelétricos usando a técnica de difração múltipla sem escolher planos cristalográficos específicos na varredura Renninger. Um diagrama Renninger típico mostra numerosos picos secundários, com cada um portando informações sobre uma particular direção no interior do cristal. São apresentadas as equações que levam em conta a contribuição do campo E , para a deformação da rede e_{ij} que é associada à variação na posição dos picos secundários de difração múltipla para determinar os coeficientes piezoelétricos da amostra. As varreduras Renninger foram realizadas no laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na estação XRD1.

A vantagem desse método é a possibilidade da obtenção de mais de um coeficiente piezoelétrico a partir de um único experimento. O método foi aplicado ao cristal de L-arginina HCl monohidratada (monoclínica, grupo pontual $P2_1$) e a partir de

medidas com E aplicado paralelamente a direção y, quatro coeficientes piezoelétricos foram determinados: $d_{21} = -5,1(5) \times 10^{-9}CN^{-1}$, $d_{22} = 2,2(3) \times 10^{-9}CN^{-1}$, $d_{23} = 6,1(8) \times 10^{-10}CN^{-1}$ e $d_{25} = 1,4(1) \times 10^{-10}CN^{-1}$.

Abstract

In this work, distortions produced in the unit cell of a piezoelectric crystal under the influence of an applied electric field, E , are investigated by using synchrotron radiation x-ray multiple diffraction technique.

Here, we present a new methodology, that makes easier to calculate a set of piezoelectric coefficients using the multiple diffraction technique without choosing any specific crystallographic plane in the Renninger scan. A typical Renninger scan shows numerous secondary peaks, each one carrying information of a particular direction within the crystal. The equations presented take into account the contributions from the field strength, E , to the lattice strain, e_{ij} which is associated to, the multiple diffraction secondary peak shifts in order to determine the sample piezoelectric coefficients. The Renninger scans were carried out in the XRD1 station at the National Synchrotron Light Source (LNLS).

The advantage of this method is the possibility of determining more than one piezoelectric coefficient from a single Renninger scan measurement. The method has been applied to the L-arginine hydrochloride monohydrated aminoacid crystal

(monoclinic structure, belonging to the $P2_1$ space group) and by applying E parallel to y direction we determined four piezoelectric coefficients: $d_{21} = -5,1(5) \times 10^{-9}CN^{-1}$, $d_{22} = 2,2(3) \times 10^{-9}CN^{-1}$, $d_{23} = 6,1(8) \times 10^{-10}CN^{-1}$ and $d_{25} = 1,4(1) \times 10^{-10}CN^{-1}$.

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo, apresenta-se uma visão geral sobre os vários tópicos discutidos neste trabalho: Cristais de Aminoácidos, Piezoeletricidade e Difração Múltipla. Cristais de Aminoácidos pela grande quantidade de trabalhos publicados atualmente e por ser de fundamental importância para os seres vivos. Piezoeletricidade por ser um fenômeno conhecido há muito tempo, constitui-se numa propriedade muito importante nas aplicações tecnológicas. E por fim, a Difração Múltipla que é um fenômeno de grande potencial, e neste trabalho tornou-se uma técnica utilizada para a investigação de pequenas deformações na rede cristalina após um estímulo externo produzido por um campo elétrico.

1.1 *Cristais de aminoácidos*

Os aminoácidos são as menores moléculas de que se constituem as proteínas, sendo considerados os alicerces das proteínas, ou seja, as proteínas são macromoléculas

formadas por uma sucessão de moléculas menores conhecidas como aminoácidos.

Cada aminoácido é diferente do outro, embora apresentem alguns componentes comuns. Todos os aminoácidos, como compostos orgânicos que são, possuem um átomo de carbono conhecido como carbono alfa. Três das ligações químicas desse carbono estão ocupadas por radicais comuns a qualquer aminoácido, como indica a figura 1.1. A primeira ligação é ocupada pelo radical -NH_2 , chamado de amina. Já a 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].

Os aminoácidos são divididos em não-essenciais e essenciais. Os não-essenciais são aqueles que o organismo é capaz de sintetizar, os demais aminoácidos que não sintetizamos, são chamados de essenciais e devem ser obtidos de quem os produz como plantas e animais.

A L-arginina é um aminoácido semi-essencial, ou seja, essencial na fase de crescimento e não-essencial na fase adulta. Sendo importante, pois, favorece a produção do hormônio de crescimento, aumenta a massa muscular, estimula a produção de insulina [Wu and Meininger, 2002, Maher, 2000].

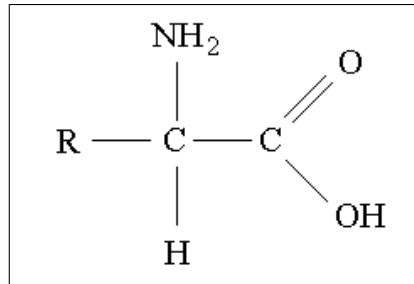


Figura 1.1: Ligações comuns aos aminoácidos

O uso de cristais orgânicos em óptica linear se deve ao fato de que esses cristais apresentam um efeito óptico linear muito grande. Por exemplo, o cristal de 2-metil 4-nitroanilina (mNA) possui o coeficiente piezoelétrico $d_{11} = 13,8 \times 10^{-12} CN^{-1}$ [Paturle et al., 1991], seis vezes maior que o coeficiente do α -quartzo ($d_{11} = 2,31 \times 10^{-12} CN^{-1}$, [Bhalla et al., 1971]), embora menor que o coeficiente $d_{36} = 21 \times 10^{-12} CN^{-1}$ do KDP.

1.2 *Piezoelétricidade*

O fenômeno conhecido como "piezoelétricidade" 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 piezoelétrico direto. Logo após em 1881, o efeito piezoelétrico inverso foi reportado [Lippman, 1881]. O centenário do descobrimento deste efeito foi comemorado com uma edição especial da revista *Ferroelectrics* [Ferroelectrics, 1982]. Atualmente,

pesquisas básicas e aplicações tecnológicas relacionadas à piezoelectricidade continuam atraindo a atenção de muitos pesquisadores [Lang, 1990, Lang, 1993], e aplicações práticas do efeito podem ser encontradas em diversas áreas, fazendo uso tanto do efeito direto como do inverso.

O efeito inverso é utilizado em todos os dispositivos que empregam osciladores ou ressonadores piezoelétricos. Quando um cristal piezoelétrico é cortado em convenientes formas e tamanho, ele apresenta certas frequências naturais de vibração. Se um campo elétrico alternado, tendo a mesma frequência de vibração do material, for então aplicado, a expansão e contração causada pelo campo irá colocar o cristal em ressonância com uma frequência bem definida. Quartzo é comumente utilizado como controlador de frequência em rádio-transmissão. Controladores de frequência são muito utilizados em telefonia. Essa é apenas uma das aplicações tecnológicas do efeito piezoelétrico, dentre as muitas que existem.

Piezoelectricidade é uma das propriedades básicas de grande parte dos cristais, cerâmicas, polímeros e cristais líquidos. Existem várias maneiras de se descrever o efeito. Talvez, a definição mais comum é que "um material é considerado piezoelétrico 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) piezoelétricas que relacionam estas propriedades físicas, formam um tensor de terceira ordem. O efeito piezoelétrico está intimamente relacionado à simetria dos cristais, e é condição primordial para o seu aparecimento, que o material não apresente centro de simetria. De todas as classes cristalinas, apenas os representantes centro-simétricos não podem apresentar o efeito [Nye, 1957]. Praticamente todas as outras classes exibem algum efeito piezoelétrico 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 piezoelétrica correspondente. No caso da aplicação de um campo elétrico, o efeito é bastante conhecido e recebe o nome de Efeito Piezoelétrico Inverso.

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

Os métodos de difração de raios-X começaram a ser utilizados na determinação das constantes piezoelétricas após Bhalla, Bose, White e Cross [Bhalla et al., 1971]

terem determinado a deformação elástica induzida em um cristal piezoelétrico por um campo elétrico estático. Algum tempo depois, Barsch [Barsch, 1976] derivou as equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezoelétricos 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 que utilizam raios-X na determinação das constantes piezoelétricas 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 a aplicação de campo elétrico. Assim, se o grupo cristalino do material em estudo for tal que o número de coeficientes piezoelétricos 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. Isso pode ser bastante complicado [Barsch, 1976].

Podemos encontrar na literatura, valores típicos dos coeficientes piezoelétricos que podem variar entre $10^{-13}CN^{-1}$ até $10^{-8}CN^{-1}$ [Landolt-Börnstein,].

1.3 *Difração Múltipla de Raios-X*

A técnica de difração múltipla é cada vez mais utilizada na caracterização de materiais [Chang, 1984], onde está intimamente relacionada à simetria da célula unitária cristalina, podendo fornecer informações bi ou mesmo tridimensional sobre a rede analisada, apresentando grande sensibilidade a pequenas deformações da rede, que são detectadas através das mudanças na simetria das varreduras obtidas. Na técnica de difração múltipla de raios-X, o feixe de raios-X incidente é difratado simultaneamente por mais de um conjunto de planos cristalográficos do cristal. Esta condição é obtida, na geometria desenvolvida por Renninger [Renninger, 1937], através do alinhamento dos planos escolhidos como primários para difratar o feixe incidente, e posterior rotação ϕ do cristal em torno da normal a esses planos, gerando o diagrama de difração múltipla ou varredura Renninger, que será discutido em detalhes mais adiante. Nesta geometria o detetor fica fixo monitorando a intensidade do feixe primário. Pela rotação, outros planos denominados secundários, com várias orientações dentro do cristal, vão difratar simultaneamente com os planos primários. Como existe mais de um plano simultaneamente em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina, como foi citado anteriormente.

1.4 *Objetivos*

Neste trabalho, foi utilizado a difração múltipla de raios-X na determinação dos coeficientes piezoelétricos d_{21} , d_{22} , d_{23} e d_{25} do cristal de aminoácido L-arginina HCl monohidratada, sob ação de um campo elétrico externo aplicado paralelamente a direção y.

Capítulo 2

Piezoelasticidade

A análise dos efeitos produzidos pela aplicação de um campo elétrico externo, sobre a rede cristalina de um monocristal piezoelétrico, é desenvolvida em várias etapas neste trabalho, onde o principal objetivo é a determinação de coeficientes piezoelétricos através da difração múltipla de raios-X.

- (1) O campo elétrico \vec{E} produz tensões internas (strain) E_{ij} no cristal via efeito piezoelétrico inverso, caracterizado pelo tensor d_{ijk} ;
- (2) A partir dessas tensões, mudanças nos parâmetros de rede são calculadas;
- (3) Fórmulas são derivadas expressando a mudança na posição dos picos de difração múltipla em função das mudanças nos parâmetros de rede;
- (4) Obtemos os coeficientes piezoelétricos, a partir das medidas das posições angulares dos picos secundários no diagrama Renninger.

2.1 *O efeito piezoelétrico inverso*

Uma das condições básicas para um material ser piezoelétrico 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 de a resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma para todas as direções cristalográficas.

Se um material piezoelétrico é tensionado, este material passará a apresentar uma polarização elétrica, P_i (ou uma mudança da polarização, $\Delta P_i = P_i - P_o$, caso o material apresente uma polarização espontânea P_o), 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 equação a convenção de soma introduzida por Einstein). Este efeito é conhecido como Efeito Piezoelétrico Direto e ao coeficiente d_{ijk} , que relaciona a tensão com a mudança na polarização, dá-se o nome de coeficiente (ou constante) piezoelétrico. Este coeficiente se transforma 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 piezoelétrico 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 piezoelétrico. A este efeito, dá-se o nome de Efeito Piezoelétrico Inverso, e é o que será abordado neste trabalho.

Usando as propriedades de simetria do cristal para escrever os tensores piezoelétricos 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, 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 piezoelétrico 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. Logo, o tensor piezoelétrico para esse material, escrito na notação matricial introduzido por Voigt [Voigt and Nachr, 1910], possui a forma

$$\mathbf{L}\text{-arginina HCl, monoclinica, } 2 \begin{array}{c} E_x \\ E_y \\ E_z \end{array} \begin{array}{c} [100] \quad [010] \quad [001] \quad [011] \quad [101] \quad [110] \\ \left| \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{array} \right| \end{array}$$

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

1. Eixo piezoelétrico \vec{Z} paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{c}=[001]$,
2. Eixo piezoelétrico \vec{Y} paralelo ao eixo cristalográfico $\vec{b}=[010]$ e
3. Eixo piezoelétrico \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 piezoelétrico correspondente.

Para determinar os coeficientes piezoelétricos de qualquer material, é necessário conhecer seu tensor piezoelétrico, aplicar 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 variam, 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 .

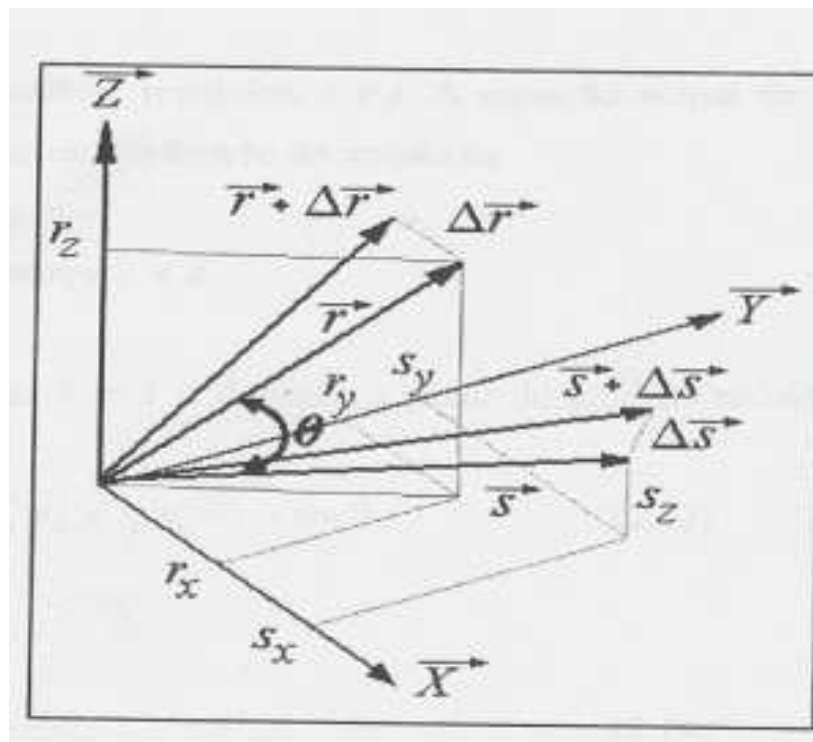


Figura 2.1: Efeito da tensão em dois vetores \vec{r} e \vec{s} quaisquer no interior do cristal. θ é o ângulo entre eles.

$$\Delta r_x = \varepsilon_{xx}r_x + \varepsilon_{xy}r_y + \varepsilon_{xz}r_z$$

$$\Delta r_y = \varepsilon_{yx}r_x + \varepsilon_{yy}r_y + \varepsilon_{yz}r_z$$

$$\Delta r_z = \varepsilon_{zx}r_x + \varepsilon_{zy}r_y + \varepsilon_{zz}r_z. \quad (2.2.2)$$

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} :

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

Logo,

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

Diferenciando a equação acima, temos

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

Na equação acima, substituímos o fator $\frac{r_i s_i}{r s}$ 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

$$-\text{sen} \theta \Delta \theta = \frac{1}{r s} (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - \frac{1}{r s} \left(\frac{r_i s_i}{r s} \right) (r \Delta s + s \Delta r)$$

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

Então, obtemos

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

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

2.2.1 Análise para *L-arginina HCl*

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

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

(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.

$$\Delta a = \frac{a_x a_x}{a} \varepsilon_{xx} + \frac{a_x a_y}{a} \varepsilon_{xy} + \frac{a_x a_z}{a} \varepsilon_{xz} + \frac{a_y a_x}{a} \varepsilon_{yx} + \frac{a_y a_y}{a} \varepsilon_{yy} +$$

$$\frac{a_y a_z}{a} \varepsilon_{yz} + \frac{a_z a_x}{a} \varepsilon_{zx} + \frac{a_z a_y}{a} \varepsilon_{zy} + \frac{a_z a_z}{a} \varepsilon_{zz}. \quad (2.2.12)$$

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

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

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

$$\frac{\Delta b}{b} = \varepsilon_{yy}, \quad (2.2.14)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \varepsilon_{zz}. \quad (2.2.15)$$

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

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

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

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 $\gamma = 90^\circ$ 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,

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

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

$$\Delta\beta = \frac{1}{\text{sen}\beta} [\cos\beta \text{sen}^2\beta] \varepsilon_{xx} + \frac{1}{\text{sen}\beta} [-2\text{sen}\beta + 2\cos\beta \text{sen}\beta \cos\beta] \varepsilon_{xz} +$$

$$+\frac{1}{\text{sen}\beta}[-2\cos\beta + \cos\beta(1 + \cos^2\beta)]\varepsilon_{zz}. \quad (2.2.21)$$

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 coeficientes piezoelétricos.*

Vamos relacionar a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezoelétricos para um material monoclinico, com auxilio da equação 2.1.2. Para L-arginina HCl, 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Capítulo 3

Difração múltipla de Raios-X

Neste capítulo, a apresentação do fenômeno de difração múltipla (DM) é feita de maneira a mostrar que a técnica fornece informação tridimensional sobre a rede analisada e também tem sensibilidade para detectar pequenas deformações em qualquer um dos parâmetros que definem a célula unitária cristalina, quando submetida a um efeito externo, como a aplicação de um campo elétrico. A partir da função que dá a posição angular β' de qualquer pico secundário hkl no diagrama Renninger, são desenvolvidas expressões que relacionam as mudanças no parâmetros de rede para o sistema cristalino monoclinico. Logo, essas expressões são relacionadas aos coeficientes piezoelétricos, completando assim, a parte teórica deste trabalho.

O fenômeno de DM é caracterizado pela existência simultânea de mais de um feixe difratado pelo cristal, para um único feixe incidente [Renninger, 1937]. Para se produzir sistematicamente este fenômeno, é necessário fazer uso da esfera de Ewald [Ewald, 1937]. O raio da esfera no espaço recíproco tem comprimento $1/\lambda$ onde

λ é o comprimento de onda da radiação. A difração de raios-X para o caso de dois feixes: um incidente (\vec{K}_0) e o difratado (\vec{K}_p), é representada na figura 3.1 (a), onde 000 é definido como a origem da rede recíproca e h_p, k_p, l_p é o nó recíproco primário. Sempre que os dois nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald simultaneamente, irá surgir um vetor recíproco primário \vec{H}_p que é normal aos planos difratantes primário, e um feixe primário difratado, (\vec{K}_p) passando pelo nó primário h_p, k_p, l_p .

Na DM o feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de um conjunto de planos cristalográficos dentro do cristal.

Quando a amostra sofre uma rotação ϕ em torno da normal aos planos primários, isto faz com que, outros planos (secundários), inclinados com relação à superfície da amostra, entrem em condição de difração, simultaneamente com os planos primários, representado na figura 3.1(b). Essa rotação é equivalente a girar toda a rede recíproca do cristal em torno do vetor recíproco primário \vec{H}_p e deixar o cristal fixo. Com isso, outros planos secundários (h_s, k_s, l_s), representados pelo vetor \vec{H}_s , entram em condição de difração simultaneamente com os planos primários (h_p, k_p, l_p). Observamos na figura que os nós primários e secundários definem um novo vetor \vec{H}_c , também da rede recíproca por conectar dois nós sobre a esfera de Ewald, chamado vetor de acoplamento. Portanto, a interação entre as intensidades das reflexões primárias h_p, k_p, l_p e das várias reflexões secundárias h_s, k_s, l_s é estabelecida através das reflexões

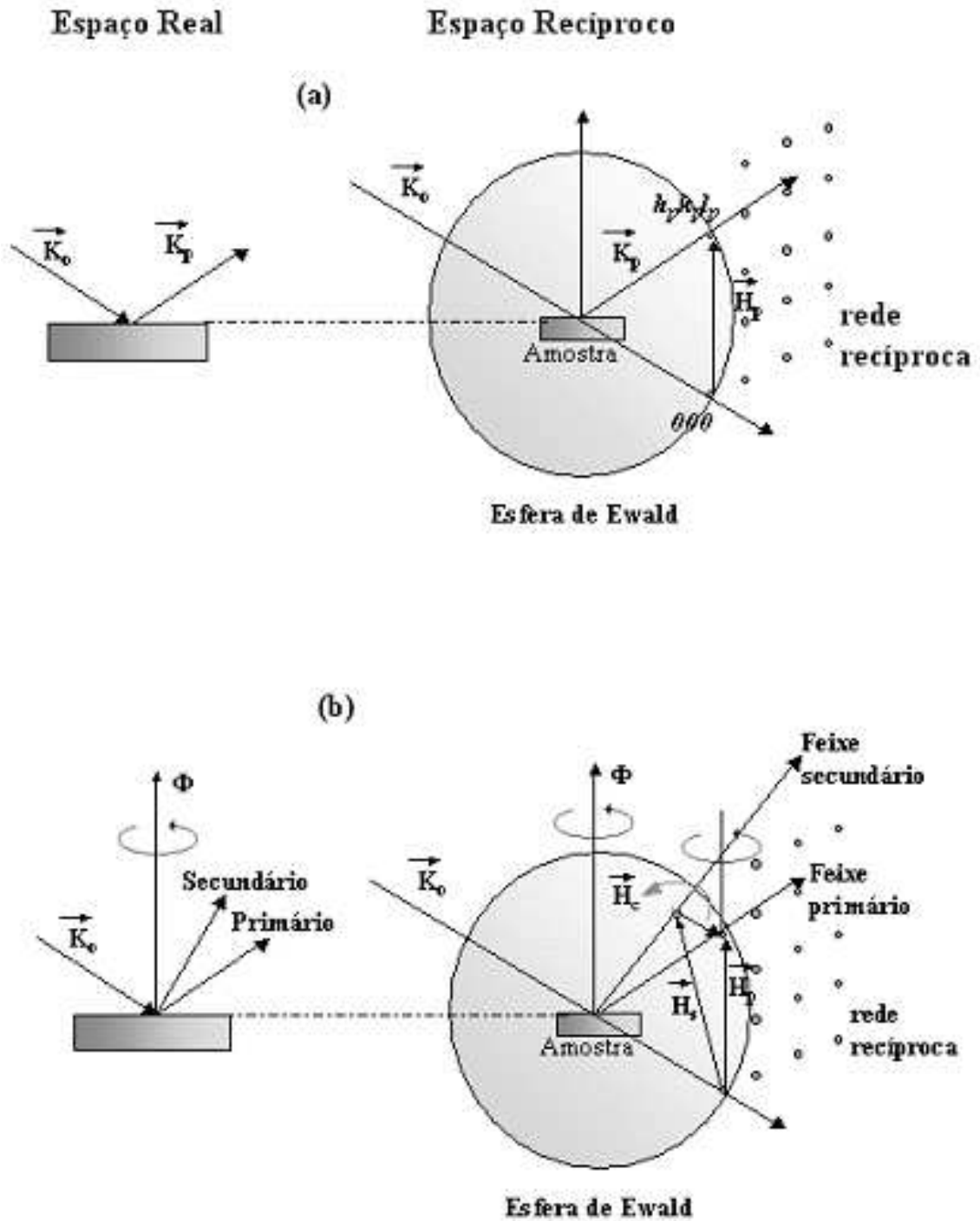


Figura 3.1: (a) Representação da difração de raios-X no espaço real e no espaço recíproco para o caso de dois feixes e (b) para o caso de três feixes simultâneos.

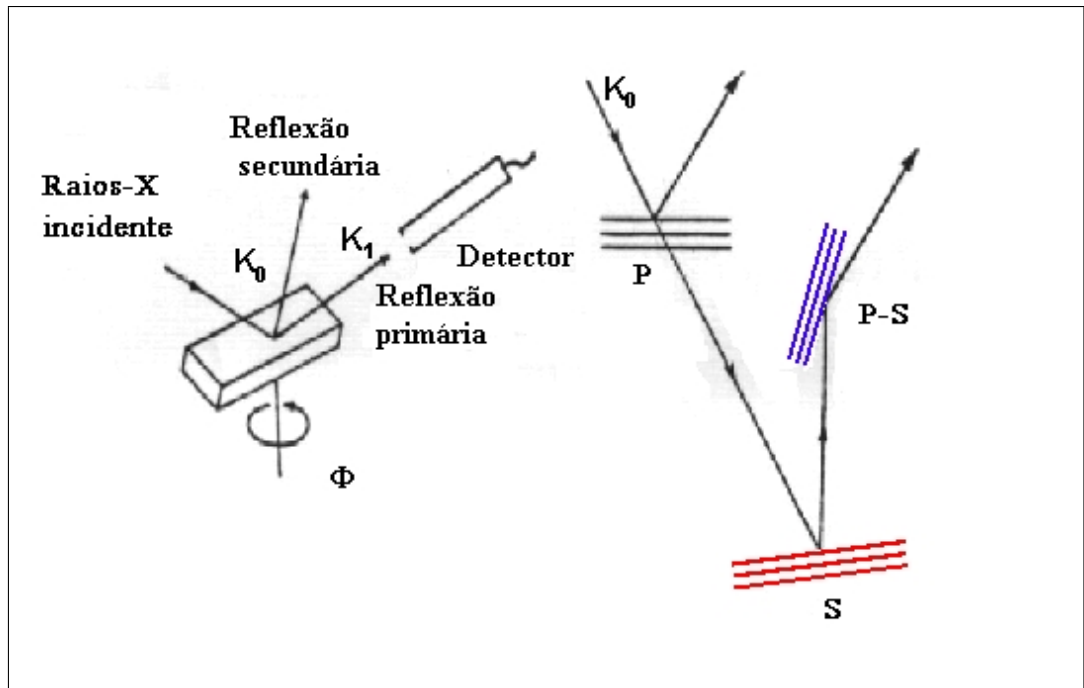


Figura 3.2: Representação do caso de três feixes do fenômeno de difração múltipla. A lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos neste exemplo, P e S. Os planos P-S representam o plano de acoplamento.

de acoplamento $h_p - h_s, k_p - k_s, l_p - l_s$. Em outras palavras, o feixe difratado pelo plano primário pode percorrer outro caminho e ser difratado por um outro plano dentro do cristal que chamamos de plano secundário S, seguindo a mesma direção (\vec{K}_p), após difratar em outro plano P-S, que chamamos plano de acoplamento de acordo com a figura 3.2.

Haverá no interior do cristal, durante a rotação, a interação entre os diversos feixes secundários e primários, com a conseqüente troca de energia entre eles. O resultado dessa medida pelo monitoramento da intensidade primária pelo detector e pela rotação

da amostra (ângulo ϕ) é conhecida como varredura Renninger [Renninger, 1937] (diagrama Renninger, Renninger scan, ou ainda, diagrama de difração múltipla). De acordo com as interações entre os feixes primário e secundários dentro do cristal podem ser gerados picos positivos (unweganreguung) que são responsáveis por redirecionar a energia do feixe secundário para o primário e picos negativos (aufhellung) que ocorrem quando os picos secundários retiram energia do pico primário na varredura Renninger.

Uma característica das varreduras Renninger é a presença de espelhos de simetria que aparecem devido a simetria para a reflexão primária escolhida e também pela entrada e saída dos nós na esfera de Ewald durante a rotação [Chang, 1984].

3.1 *Difração múltipla com radiação Síncrotron*

A radiação síncrotron oferece grandes vantagens sobre as fontes convencionais de raios-X para estudos com difração múltipla, como:

- (1) Alta intensidade, podendo-se analisar reflexões fracas que dificilmente aparecem em experimentos com radiação convencional;
- (2) Geometria de feixe paralelo, que permite alta resolução na discriminação da forma intrínseca dos picos de difração múltipla;
- (3) Grande comprimento de coerência do feixe paralelo, que pode permitir topografia

usando difração múltipla com alta resolução;

Devido a essas vantagens, a DM com radiação síncrotron tem sido usada para estudar vários materiais, entre eles materiais orgânicos.

3.2 Posição dos picos de difração Múltipla em um diagrama Renninger

A posição angular, no diagrama de Renninger, de um pico de DM correspondente a um plano $(h\ k\ l)$ qualquer, para um comprimento de onda fixo, pode ser determinada uma expressão que envolva o ângulo β' relacionado com 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) e ϕ_{in} (ângulo que tem que ser girado para entrar em condição de difração, "entrando na esfera de Ewald") e ϕ_{out} (ângulo que tem que ser girado para entrar em condição de difração, "saindo da esfera de Ewald") [Cole et al., 1962].

No Apêndice é demonstrada geometricamente a expressão do $\cos \beta'$ que nos permite obter a posição angular dos picos num diagrama de Renninger, como foi demonstrado anteriormente por Cole, Chambers e H. Dunn [Cole et al., 1962]. Essa expressão dada por

$$\cos \beta' = \frac{1}{2} \frac{(H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0)}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2}} \quad (3.2.1)$$

onde, \vec{H}_0 é o vetor primário, \vec{H} é o vetor secundário, $\vec{H}_{\parallel} = (\vec{H} \cdot \vec{H}_0) \left(\frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right)$ vetor projeção do vetor \vec{H} em \vec{H}_0 e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

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

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (3.2.2)$$

onde os vetores recíprocos são:

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V}(\vec{b} \times \vec{c}), \quad (3.2.3)$$

$$\vec{b}^* = \frac{1}{V}(\vec{c} \times \vec{a}), \quad (3.2.4)$$

$$\vec{c}^* = \frac{1}{V}(\vec{a} \times \vec{b}), \quad (3.2.5)$$

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.

Logo,

$$\cos \beta' = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma). \quad (3.2.6)$$

3.2.1 *Posição do pico de difração múltipla para L-arginina HCl*

No caso da L-arginina HCl a direção de aplicação do campo elétrico escolhida foi a do eixo polar $\vec{b} \equiv [010]$. Assim, no caso desse 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

$$\vec{a} \cdot \vec{c} = ac \cos \beta. \quad (3.2.7)$$

Reescrevendo os vetores primários e secundários para este caso, temos

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a \operatorname{sen} \beta} \hat{a} + \frac{k_0}{b} \hat{b} + \frac{l_0}{c \operatorname{sen} \beta} \hat{c} \quad e \quad \vec{H}_{hkl} = \frac{h}{a \operatorname{sen} \beta} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{l}{c \operatorname{sen} \beta} \hat{c}. \quad (3.2.8)$$

Considerando $(00l_0)$ como primária, a posição do pico de difração múltipla para um cristal monoclinico é dado por:

$$\operatorname{Cos} \beta' = \lambda \frac{\left(\frac{k^2}{b^2} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l(l-l_0)}{c^2} + \frac{h(2l-l_0) \cos \beta}{ac} \right) \right)}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) \left(4 - \frac{\lambda^2 l_0^2}{c^2 \sin^2 \beta} \right)}} = f(a, b, c, \beta). \quad (3.2.9)$$

Assim, se procurarmos relacionar a deformação na rede com a posição do pico de difração múltipla temos que diferenciar o lado esquerdo da equação 3.2.9 em função de a , b , c e β , então:

$$-\operatorname{sen} \beta' \Delta \beta' = \left. \frac{\partial f}{\partial a} \right|_{hkl} \Delta a + \left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{hkl} \Delta b + \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{hkl} \Delta c + \left. \frac{\partial f}{\partial \beta} \right|_{hkl} \Delta \beta. \quad (3.2.10)$$

Obtendo a variação nos parâmetros de rede, podemos calcular os valores dos coeficientes piezoelétricos, pois temos as equações 2.2.33, 2.2.34, 2.2.35 e 2.2.36 relacionando essas variações nos parâmetros de rede com os coeficientes piezoelétricos. 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 piezoelétricos.

Capítulo 4

Experimental

Neste capítulo, são apresentados os detalhes do crescimento das amostras utilizadas nos experimentos de difração múltipla de raios-X, com a descrição de suas características cristalográficas. É apresentada também a geometria da montagem utilizada para as medidas com radiação síncrotron (Estação XRD1 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas).

4.1 *Crescimento do cristal de L-arginina HCl*

Os cristais de L-arginina HCl foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais da Universidade Federal do Ceará por dois métodos:

1. **Vapor difusão** - esse método consiste, inicialmente, na dissolução do aminoácido em solução aquosa, à qual é adicionado TMS (Tetramethoxysilan) 10% em volume. Em alguns minutos a solução polimeriza formando um gel, e em seguida tal mistura é colocada em um becker, que é vedado com parafilme (plástico)

perfurado em alguns pontos. Finalizando, o becker com solução é inserido em um segundo becker maior, contendo uma pequena quantidade de álcool, que por sua vez é vedado completamente, e assim deixado em repouso em uma sala com temperatura controlada [Hensch, 1996].

2. **Evaporação lenta** - nesse método colocamos uma quantidade de soluto (massa da L-arginina HCl) dissolvida em água destilada a uma dada temperatura. Após dissolver, a solução é vedada e colocada na sala de crescimento de cristais para que a água seja evaporada lentamente e provoque uma supersaturação, iniciando o crescimento.

4.2 *Fotos dos cristais*

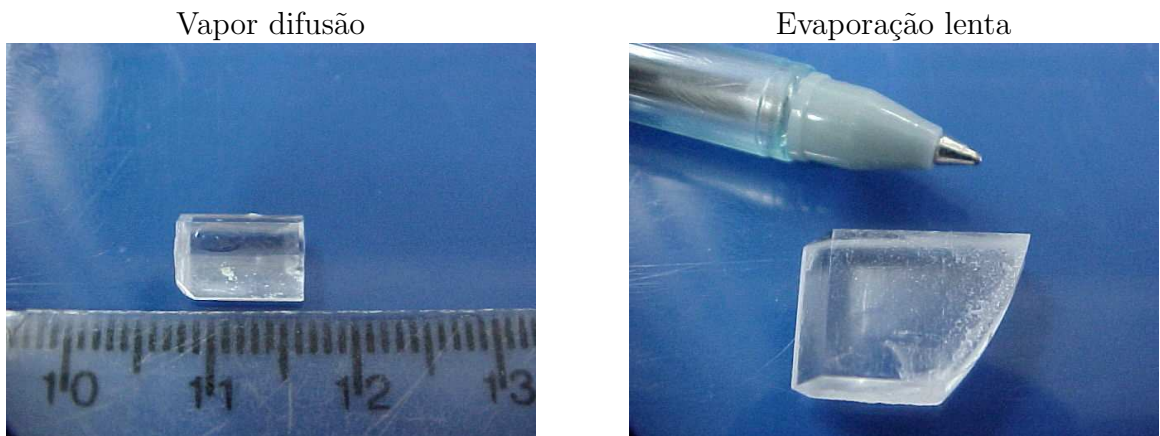


Figura 4.1: Cristais utilizados no experimento de difração múltipla.

4.3 *Dados estruturais da L-arginina HCl*

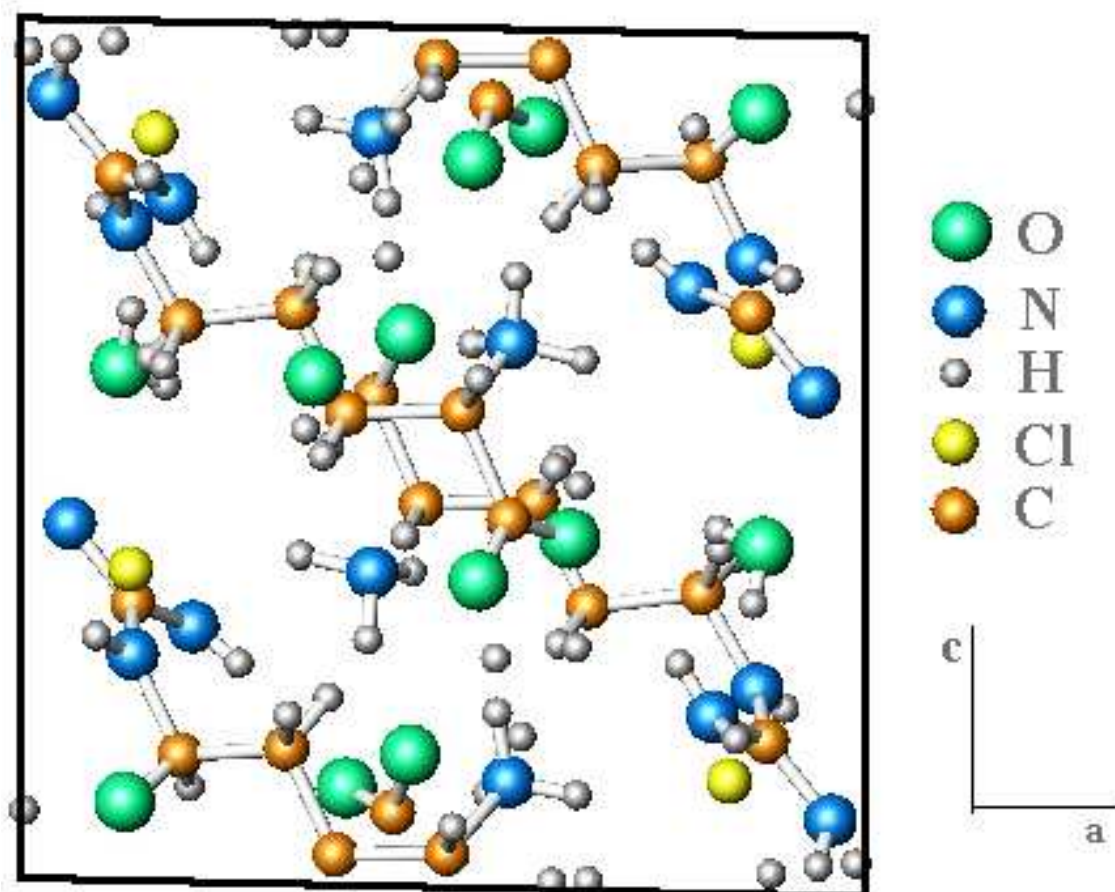


Figura 4.2: Estrutura da L-arginina HCl

Tabela 4.1: Características dos cristais de L-arginina HCl, [DOW et al., 1970].

L-arginina HCl	$C_6H_{14}N_4O_2.HCl.H_2O$
Simetria da célula unitária:	Monoclínica
Grupo espacial:	$P2_1$
Grupo pontual:	2
Parâmetros de rede:	$a = 11,044 \text{ \AA}$ $b = 8,481 \text{ \AA}$ $c = 11,214 \text{ \AA}$ $\beta = 91,31^\circ$
Eixo polar:	$\vec{b} \equiv [010]$
Moléculas/ célula unitária	2
Extensões para possíveis reflexões	hkl : Sem restrições $h0l$: Sem restrições $0k0$: $k=2n$

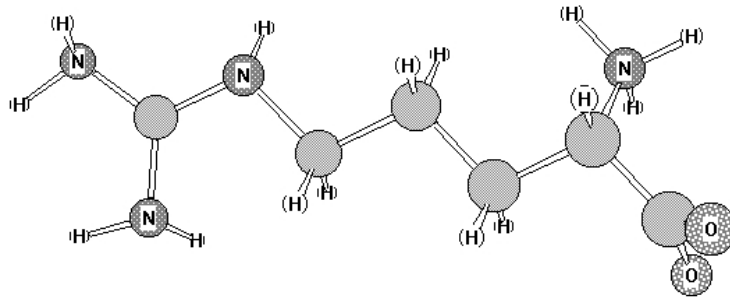


Figura 4.3: Molécula da L-arginina

4.4 *Caracterização da L-arginina HCl por difratometria em amostra cristalina*

A medida de caracterização da L-arginina HCl foi realizada em um difratômetro para amostras policristalinas de raios-X da marca PHILIPS modelo X'Pert Pro instalado no Laboratório de Análise Microestrutural (LAME) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará. Neste experimento foi usada radiação de cobre (CuK_{α} ; $\lambda=1,54056\text{\AA}$), com o tubo operando com 40kV e 40mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de $2\theta=15 - 60^{\circ}$, com passo de $0,02^{\circ}$ e velocidade de $0,4^{\circ}/\text{min}$. A geometria utilizada foi a denominada Bragg-Brentano, normalmente utilizada para policristais.

O procedimento de refinamento, primeiramente desenvolvido por Rietveld e posteriormente chamado de Método Rietveld [Rietveld, 1967, Rietveld, 1969], está baseado na minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, chamado de Método de Mínimos Quadrados, para cada ponto do

padrão de difração de pó. Para este método é necessário que se tenha previamente os dados estruturais (posições atômicas, grupo espacial, parâmetro de rede) para todas as fases identificadas na mistura. O fator de confiança é determinado por:

$$RWP = \frac{\sum_i w_i (I_{obs} - I_{cal})^2}{\sum_i w_i I_{obs}^2},$$

onde I_{obs} e I_{cal} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e w_i é o peso para cada medida.

4.5 *Orientação, corte e polimento*

O cristal de L-arginina HCl crescido a partir de solução aquosa apresenta naturalmente duas faces (100) e (001) que são logo identificadas pelo hábito de crescimento, o que as torna fáceis de serem cortadas. A face (010), também foi fácil de ser obtida. Todas as faces do cristal foram identificadas por um equipamento 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 as amostras serem orientadas, o corte é feito em uma serra a disco. 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-se os defeitos superficiais.

4.6 Medidas de Difração Múltipla com Radiação Síncrotron

As medidas com radiação síncrotron foram realizadas na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP. Essa estação mostrada esquematicamente nas figuras 4.4(a) e 4.4 (b), opera na faixa de raios-X (2 - 12 KeV, 1 - 6 Å), e é utilizada em estudo de tensões residuais e texturas, análise química de traços de elementos e mapeamento de composição química, propriedades estruturais de mono e policristais, multicamadas e camadas finas.

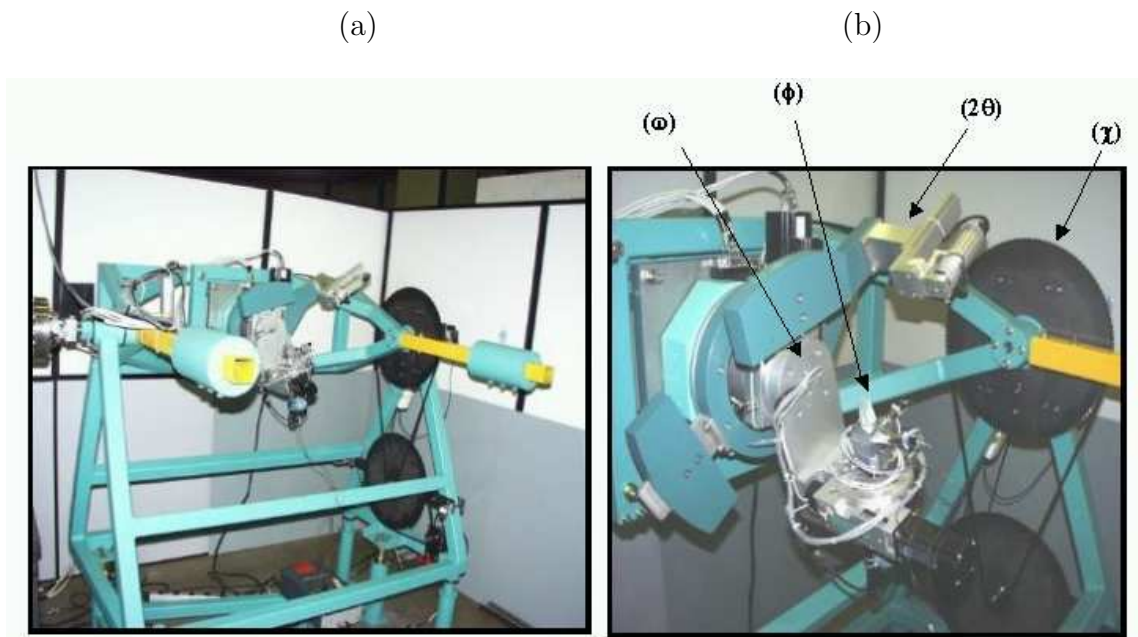


Figura 4.4: (a) Goniômetro de quatro eixos. (b) Identificação dos eixos utilizados nos experimentos de DM na estação XRD1 do LNS

4.6.1 Características da estação XRD1 do LNLS

Tabela 4.2: Características da estação XRD1

Fonte de radiação	Ímã defletor D12 (4°), $s_y = 0,263\text{mm}$, 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) ($2d = 6,271 \text{ \AA}$): 2,010-15000 KeV, Si(220)($2d = 3,84 \text{ \AA}$): 3,300- 18,5000KeV, Ge(111) ($2d = 6,53 \text{ \AA}$): 1,920- 15KeV.
Sistema focalizante	Focalização sagital (10 mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C).
Goniometria	Difratometria de múltiplos eixos(monocristais e multicamadas) e difratometria ψ 2-q (policristais)
Detetores	Cintilador, detetor pin - diode, câmara de ionização, detetor rápido.

Para a realização desse experimento de DM, foi necessário, adicionar um difratômetro Huber (3 - eixos) que foi fixado em uma mesa que possibilita fazer rotação entre 0 e 90° no eixo χ em torno da direção do feixe primário, e permite realizar medidas de polarização do feixe incidente. Esse difratômetro permite obter varreduras Renninger de alta resolução com passos de $0,0002^\circ$ e $0,0005^\circ$ em ω e ϕ , respectivamente. Os 4

graus de liberdade de rotação da amostra ($\omega, \phi, 2\theta$ e χ) possuem alta resolução são comandados por programas e foram desenvolvidos para permitir o completo alinhamento do goniômetro.

4.7 *Aplicação do Campo Elétrico*

De acordo com a figura 4.5, mostramos o esquema utilizado para aplicação do campo elétrico na amostra. O campo é gerado por uma fonte variável de tensão DC de baixa corrente elétrica. A área maior do cristal foi pintada com tinta prata e colocado os eletrodos, de forma a estabelecer um campo elétrico uniforme no interior da amostra.

Ainda na figura 4.5 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, \vec{R}_{ef} representa o vetor referência (tomado quando $\phi = 0^\circ$), I_0 representa o feixe incidente e I_p o feixe primário difratado.

É importante destacar que o feixe de raios-X sempre incide sobre a menor face da amostra, permitindo a realização das varreduras Renninger e ω (curva de rocking) sem modificar a posição da amostra, mantendo o mesmo alinhamento. A amostra utilizada apresentava dimensões de 4,0 mm x 2,5 mm x 1,5 mm.

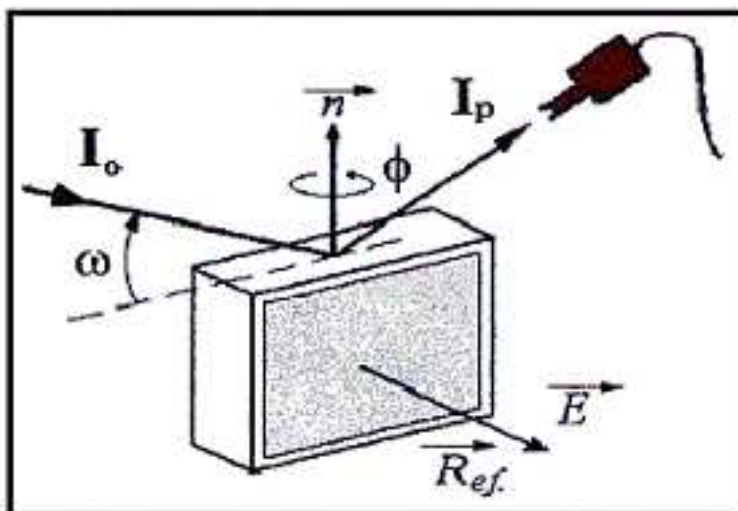


Figura 4.5: Esquema para a aplicação de campo elétrico permitindo a realização de varredura Renninger e ω com a mesma montagem e alinhamento.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Neste capítulo apresentamos as medidas utilizadas na caracterização do cristal de L-arginina HCl H_2O e os resultados obtidos na determinação dos coeficientes piezoelétricos para um cristal de aminoácido (L-arginina HCl monohidratada), usando a técnica de difração múltipla de raios-X com radiação Síncrotron.

5.1 *Refinamento Rietveld*

O Método Rietveld foi aplicado para o padrão de difração do cristal de L-arginina HCl H_2O , indicado na figura 5.1. Os parâmetros refinados foram primeiro, o deslocamento axial da amostra, que como o próprio nome sugere corrige algum erro no posicionamento da amostra. Outro parâmetro refinado foi o "background". No nosso caso foi usada uma polinomial de ordem três. O perfil do pico utilizado para simular os picos de difração foi a Pseudo-Voigt, sendo então necessário refinar os parâmetros

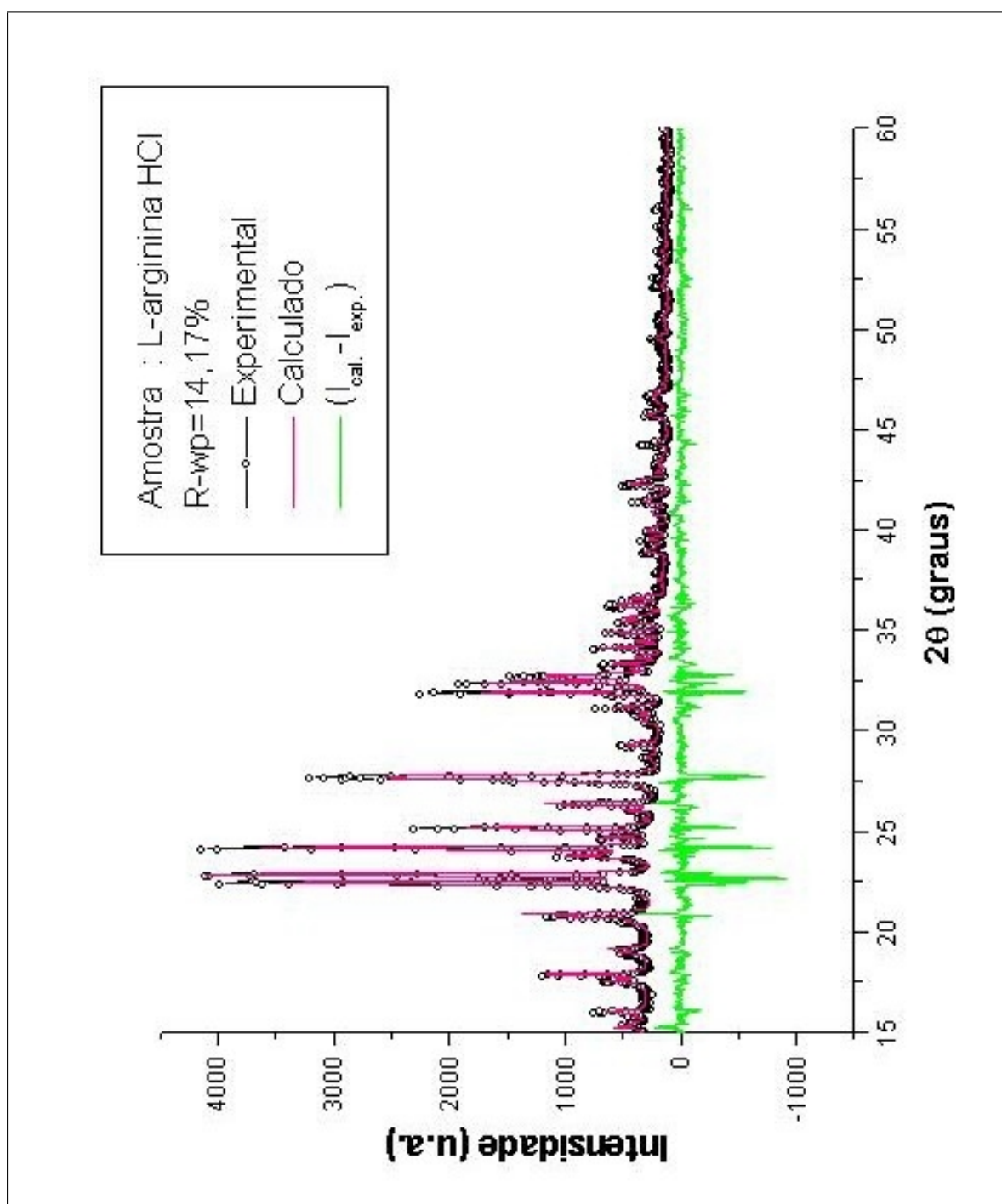


Figura 5.1: Refinamento Rietveld do cristal de L-arginina HCl.

que combinam as funções gaussiana e lorentziana, NA e NB respectivamente. Outros parâmetros refinados referentes ao perfil dos picos foram o fator de escala e a assimetria do pico para baixos ângulos de difração. Os parâmetros mais importantes refinados foram às posições atômicas de cada átomo da célula unitária, os parâmetros U, V e W que fornecem a largura a meia altura e os parâmetros de rede.

5.2 *Resultados para L-arginina HCl*

As medidas de difração múltipla de raios-X no cristal de L-arginina HCl monohidratada foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na Estação XRD1 com projeto número 1006/01, usando a geometria mostrada nas figuras 4.4(a), 4.4(b) e 4.5 do capítulo anterior. Inicialmente foi aplicado campo elétrico na direção $\vec{b} = [010]$ paralelo ao eixo polar, o que induz uma deformação na família de planos $\{100\}$ (representado pelo coeficiente piezoelétrico 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 piezoelétrico correspondente. O comprimento de onda utilizado para realizar as varreduras Renninger foi $\lambda = 1,29520\text{\AA}$, obtido a partir de duas reflexões usando Si (111). A reflexão (005) foi medida usando curvas de rocking e foi escolhida como reflexão primária para as medidas das varreduras Renninger. Essa reflexão foi escolhida por ser fraca, assim os picos de difração múltipla são positivos o que facilita a determinação das suas posições angulares. Além disso, a razão sinal ruído

apresenta boa resolução tornando mais fácil a medida dos coeficientes piezoelétricos nesta direção. Pelo fato da reflexão (005) ser fraca, foi alinhado o cristal, primeiro nas reflexões (004) e (008) que são mais fortes.

Antes da aplicação do campo elétrico foram realizadas medidas usando a reflexão (004) para curva de rocking com 14 segundos de arco indicada na figura 5.2 e (005) para varredura Renninger da L-arginina HCl ao redor do espelho de simetria $\phi = 0^\circ$ indicada na figura 5.3. A indexação das reflexões secundárias que aparecem na varredura, foi obtida pelo programa (MNCB) que requer como dados de entrada, os parâmetros de rede do cristal, o comprimento de onda da radiação incidente, a direção primária e a direção de referência, que neste caso é $\vec{R}_{ef} = [010]$ [Cole et al., 1962].

É importante mencionar que foram escolhidos arbitrariamente quatro reflexões secundárias, $(4\bar{4}\bar{3})$, (665) , $(2\bar{3}7)$ e (563) indicadas na figura 5.3, para calcular os quatro coeficientes piezoelétricos. Como o cálculo dos coeficientes é feito pelo software mathematica [Wolfram, 1959] é desnecessário o uso de reflexões especiais tais como $(hk0)$, $(h00)$, e etc. o que facilita o cálculo algébrico.

Assim, tomando com referência $\vec{R}_{ef} = [010]$, os picos envolvidos na determinação dos coeficientes piezoelétricos aparecem nas posições indicadas na tabela 5.1. Todas as reflexões são caso de três feixes, incidente, primário e secundário.

Para ilustrar a versatilidade do fenômeno de difração múltipla na determinação

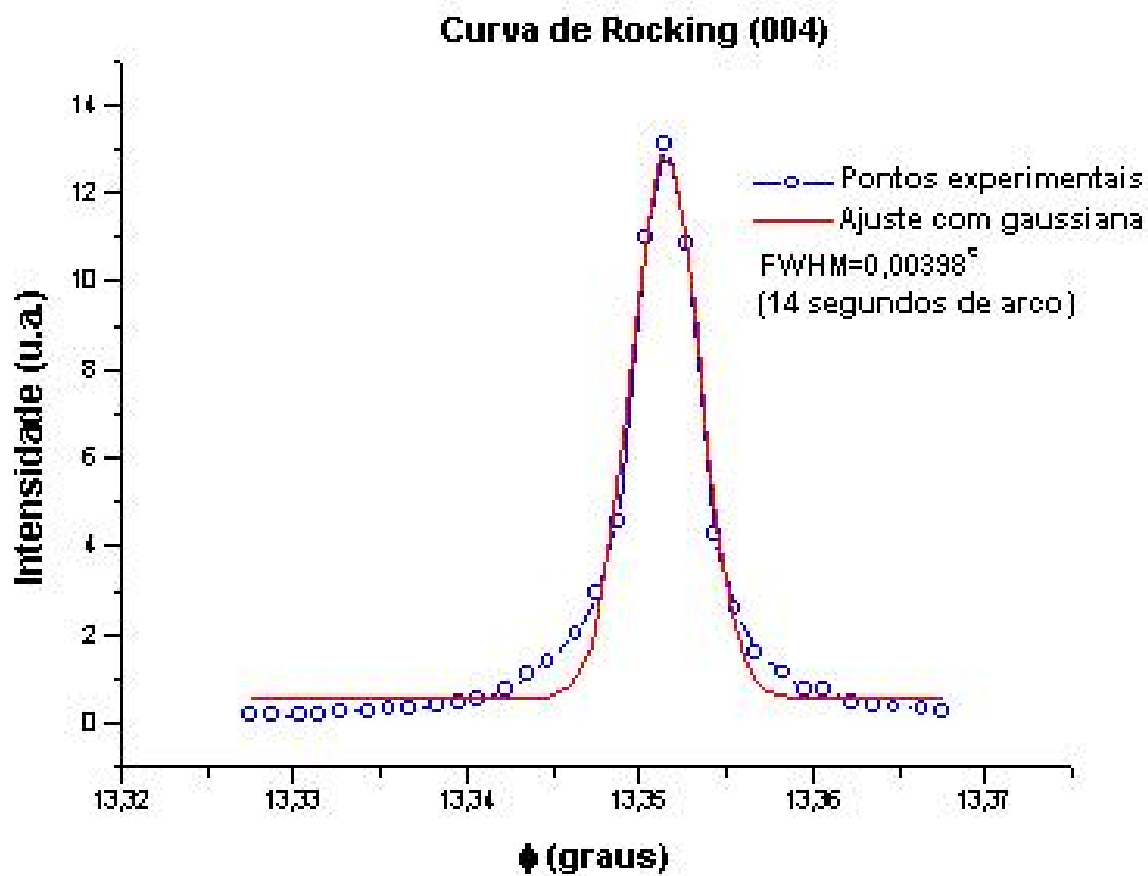


Figura 5.2: Curva de rocking (004) da L-arginina HCl.

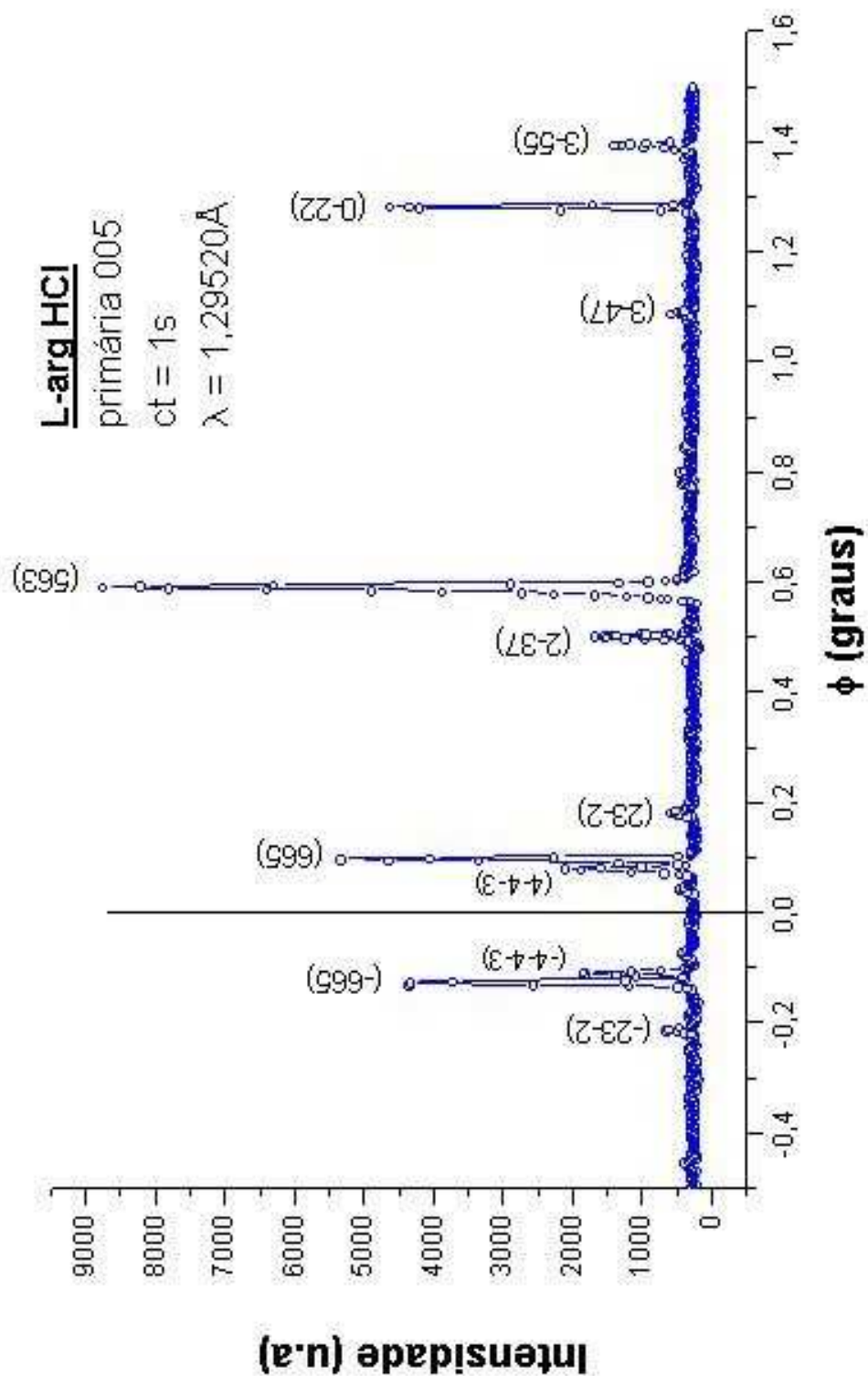


Figura 5.3: Diagrama indexado de difração múltipla para L-arginina HCl monohidratada, próximo do espelho de simetria em torno da posição $\phi=0^\circ$. Resultado obtido com radiação Síncrotron.

de coeficientes piezoelétricos da L-arginina HCl, indicamos nas figuras 5.4 e 5.5 as reflexões secundárias medidas na varredura Renninger sob a aplicação do campo elétrico.

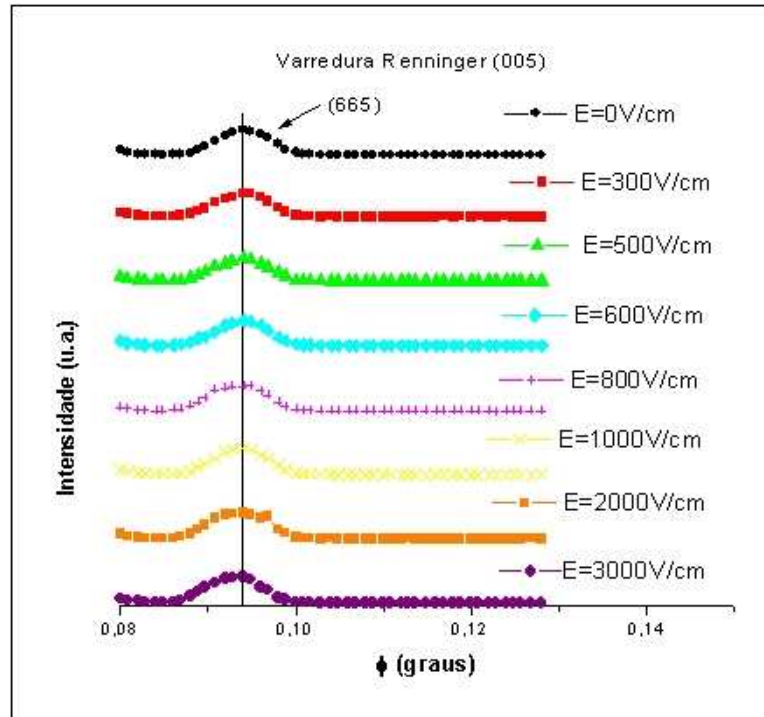


Figura 5.4: Efeito do campo elétrico na posição do pico de difração múltipla, correspondente à reflexão secundária (665), em função do campo elétrico.

Foi montado um sistema de 4 equações iguais à 3.2.10 onde Δa , Δb , Δc , e $\Delta\beta$ são as incógnitas e cada equação individualmente é constituída pelas reflexões secundárias (hkl) e reflexão primária ($00l_0$) por intermédio da derivada parcial da função $f(a, b, c, \beta)$ da equação 3.2.9.

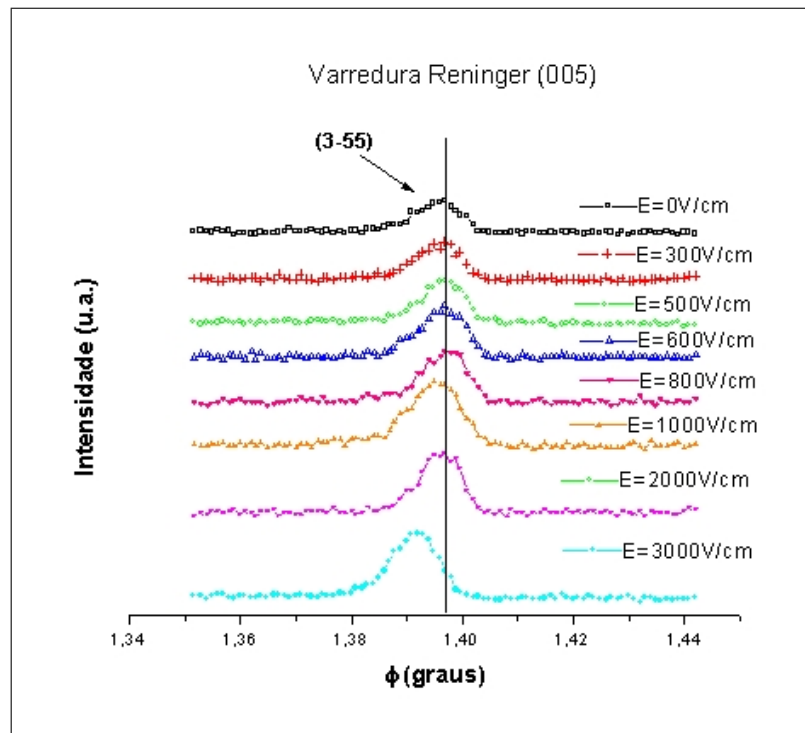


Figura 5.5: Efeito do campo elétrico na posição do pico de difração múltipla, correspondente à reflexão secundária (3-55), em função do campo elétrico.

Tabela 5.1: Reflexões secundárias (hkl) e de acoplamento (00l₀)-(hkl) e suas posições angulares de entrada e saída na varredura Renninger.

<i>hkl</i>	<i>Acoplamento</i>	$\phi_{\text{entrada}}(^{\circ})$	$\phi_{\text{saída}}(^{\circ})$
$4\bar{4}\bar{3}$	$\bar{4}48$	0,08846	194,8682
665	$\bar{6}\bar{6}0$	0,09901	344,9444
$2\bar{3}7$	$\bar{2}\bar{3}\bar{2}$	0,54134	215,2382
563	$\bar{5}\bar{6}2$	0,57533	334,6583

i) O coeficiente d_{22}

Inicialmente foi utilizado o sistema de equação 3.2.10 para determinar Δa , Δb , Δc , e $\Delta\beta$ para cada campo. Depois, foi utilizada a equação 2.2.34 para obter o coeficiente piezoelétrico d_{22} , que é obtido diretamente do coeficiente angular da reta ajustada nesta figura 5.6, tendo como resultado $d_{22}=(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-9} \text{CN}^{-1}$.

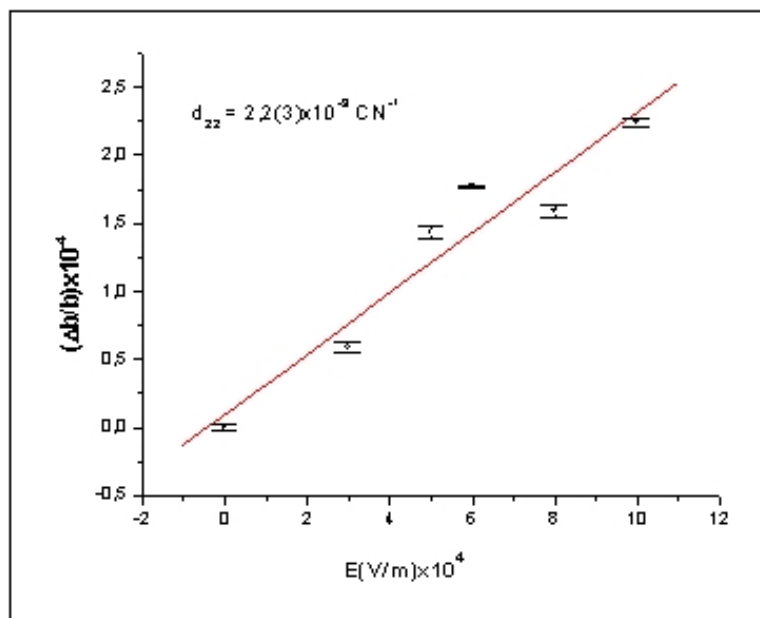


Figura 5.6: Coeficiente piezoelétrico d_{22} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} .

ii) O coeficiente d_{23}

O coeficiente piezoelétrico d_{23} , pode ser determinado com o auxílio do sistema

da equação 3.2.10 para determinar Δa , Δb , Δc , e $\Delta\beta$ para cada campo. Depois foi utilizada a equação 2.2.35 para obter o coeficiente piezoelétrico d_{23} , que é obtido diretamente do coeficiente angular da reta ajustada nesta figura 5.7, tendo como resultado ϵ

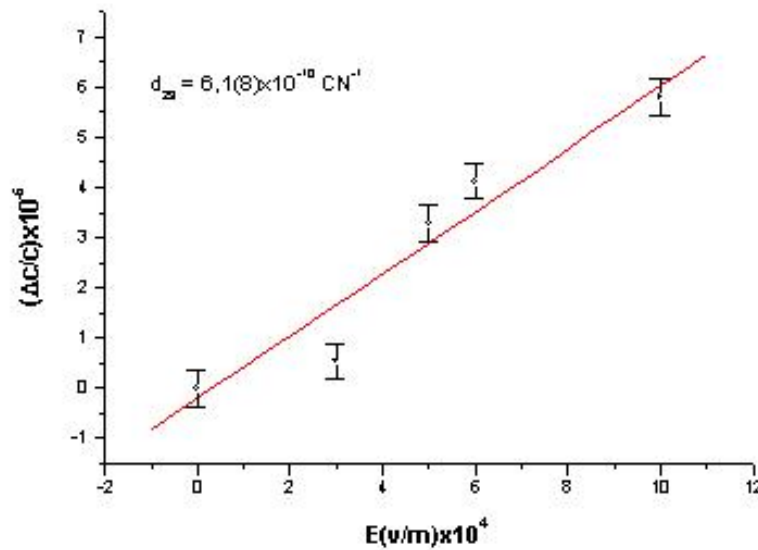


Figura 5.7: Coeficiente piezoelétrico d_{23} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} .

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

Neste caso, foi montando um outro sistema de equações lineares a partir das equações 2.2.33 e 2.2.36, foram determinados os coeficientes piezoelétricos d_{21} e d_{25} para cada campo elétrico em seguida foi extraída uma média para cada um desses coeficientes d_{21} e d_{25} , obtendo-se assim: $d_{21} = (-5, 1 \pm 0, 5) \times 10^{-9} CN^{-1}$ e $d_{25} = (1, 4 \pm$

$0,1) \times 10^{-10} \text{CN}^{-1}$, indicados nas figuras 5.8 e 5.9.

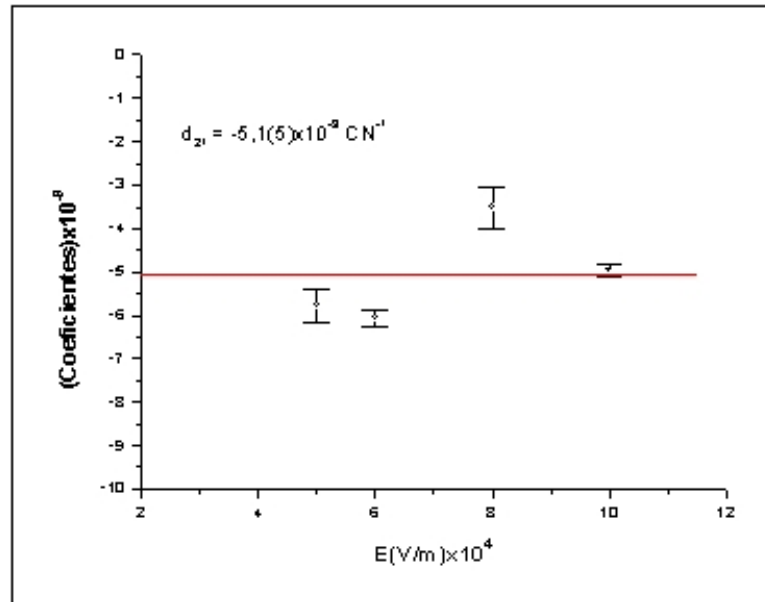


Figura 5.8: Coeficiente piezoelétrico d_{21} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} .

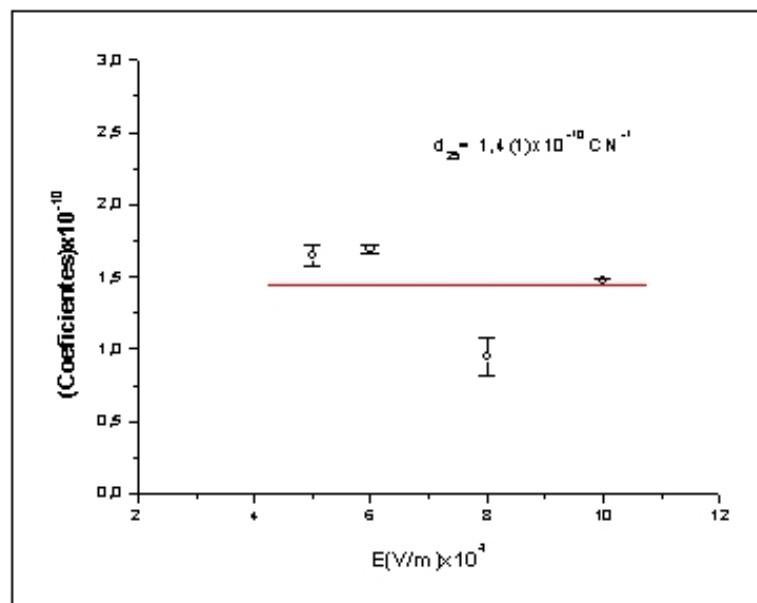


Figura 5.9: Coeficiente piezoelétrico d_{25} obtido a partir da deformação na estrutura da rede cristalina em função do campo elétrico aplicado paralelo a \vec{b} .

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, foi aplicado a técnica de difração múltipla de raios-X usando radiação Síncrotron no estudo das deformações estruturais, na amostra de L-arginina HCl induzidas por campo elétrico. Essas deformações foram obtidas ao longo das direções [100], [010], [001] e [101], o que possibilitou a determinação de 4 coeficientes piezoelétricos.

Uma vantagem do método proposto, é a determinação para uma específica direção onde o campo elétrico é aplicado, de mais de um coeficiente piezoelétrico da L-arginina HCl. Isto é explicado pelo fato da técnica de DM fornecer informações tridimensionais sobre a rede analisada, apresentando também grande sensibilidade que permite medir pequenas deformações nos parâmetros de rede induzidas por um campo elétrico externo e pela utilização de somente um arranjo experimental.

Uma nova metodologia foi desenvolvida neste trabalho, que merece ser destacada, é a escolha arbitrária das reflexões secundárias utilizadas para calcular os coeficientes

piezoelétricos sem a necessidade de se fazer uma escolha dessas reflexões, como já reportado anteriormente por Adenilson e Avanci [Santos, 2002, H.Avanci, 1999].

A aplicação do método ao cristal de **L-arginina-HCl**, permitiu a determinação dos seguintes coeficientes piezoelétricos:

L-arginina HCl:

$$|d_{21}| = (5.1 \pm 0.5) \times 10^{-9} CN^{-1}$$

$$|d_{22}| = (2.2 \pm 0.3) \times 10^{-9} CN^{-1}$$

$$|d_{23}| = (6.1 \pm 0.8) \times 10^{-10} CN^{-1}$$

$$|d_{25}| = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-10} CN^{-1}$$

Se fosse utilizada a difração de raios-X para o caso de dois feixes na determinação desses 4 coeficientes piezoelétricos, seriam necessários 4 amostras cortadas nas seguintes direções cristalográfica: [100], [010], [001] e [101].

Com esses resultados indicados neste trabalho, pudemos mostrar que a técnica de difração múltipla de raios-X é uma ferramenta poderosa na determinação de coeficientes piezoelétricos de monocristais que não sejam centro simétrico e que pode ser estendido a outros cristais.

Extensões deste trabalho para o futuro

Uma aplicação imediata do método é a determinação dos demais coeficientes piezoelétricos do cristal de L-arginina HCl monohidratada.

Estudo de transição de fase com o uso de difração múltipla de raios-X pela aplicação do campo elétrico ou pela mudança de temperatura.

Utilizando a aplicação do campo elétrico e com o uso descrito da teoria neste trabalho podemos obter os coeficientes piezoelétricos de outros materiais.

Está sendo desenvolvido pelo grupo um programa de computador para determinar a simetria do cristal a partir de uma varredura Renninger. Esse programa está fundamentado na expressão da difração múltipla, equação 3.2.1, onde os parâmetros que serão ajustados pelo método de mínimos quadrados são os seguintes: reflexão primária ($00l_0$), a , b , c , α , β , γ e o comprimento de onda λ da radiação utilizada no experimento. As 11 redes de Bravais serão testadas neste programa: Cúbica (P, I, F), tetragonal (P, I), ortorrômbica (P, I, C, F) e monoclinica (P, C).

Apêndice

Posição dos picos de difração múltipla em um diagrama Renninger

Utilizando a figura 7.1, demonstramos geometricamente como se obter a posição do pico num diagrama de Renninger como foi demonstrado anteriormente por Cole, Chambers e H. Dunn (1962).

De acordo com a figura 7.1, temos que:

Logo, o ângulo formado entre o vetor $\vec{K}_{0\perp}$ e o vetor \vec{H}_{\perp} é

$$\cos\beta' = -\frac{\vec{H}_{\perp} \cdot \vec{K}_{0\perp}}{|\vec{H}_{\perp}| \cdot |\vec{K}_{0\perp}|}, \quad (7.1.1)$$

onde

$$\vec{H}_{\perp} = \vec{H} - \vec{H}_{//} = \vec{H} - \left(\vec{H} \frac{\vec{H}_0}{|\vec{H}_0|^2} \right) \cdot \vec{H}, \quad (7.1.2)$$

$$\vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2} = \vec{K}_{0\perp}. \quad (7.1.3)$$

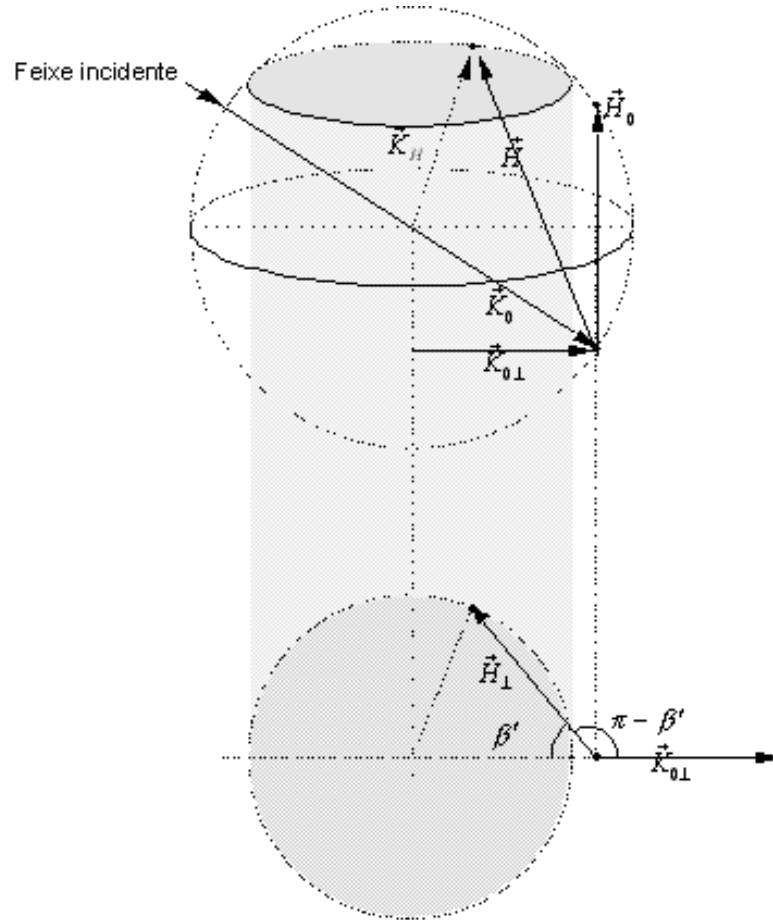
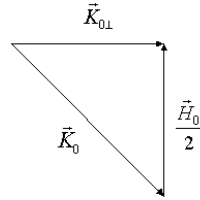


Figura 7.1: Representação geométrica de difração múltipla na rede recíproca, mostrando os vetores utilizados para determinar a posição do pico.

Observe a figura abaixo:



Logo as equações 7.1.2 e 7.1.3 são as projeções do vetor secundário \vec{H} e do vetor de onda incidente \vec{K}_0 perpendicular ao vetor primário \vec{H}_0 .

Encontrando os valores de

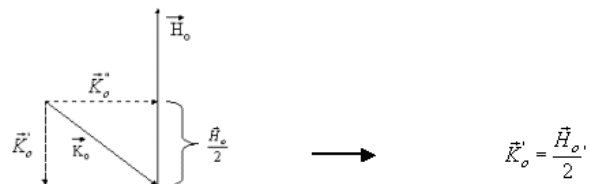
$$\diamond \left| \vec{K}_{0\perp} \right|^2 = \left(\vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2} \right) \left(\vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2} \right) = \vec{K}_0^2 + \frac{\vec{H}_0^2}{4} + \vec{K}_0 \cdot \vec{H}_0. \quad (7.1.4)$$

Calculando o valor de $\vec{K}_0 \cdot \vec{H}_0$, obtemos:

$$\vec{K}_0 \cdot \vec{H}_0 = \left| \vec{H}_0 \right| \left| \vec{K}_0' \right| \text{Cos}(180^\circ) + \left| \vec{H}_0 \right| \left| \vec{K}_0'' \right| \text{Cos}(90^\circ)$$

$$\vec{K}_0 \cdot \vec{H}_0 = \vec{H}_0 \frac{\vec{H}_0}{2} \underbrace{\text{Cos}(180^\circ)}_{-1} = -\frac{\vec{H}_0^2}{2}. \quad (7.1.5)$$

Observe a figura abaixo:



Substituindo 7.1.5 em 7.1.4, temos:

$$|\vec{K}_{0\perp}|^2 = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\vec{H}_0^2}{4}$$

$$|\vec{K}_{0\perp}| = \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\vec{H}_0^2}{4}}. \quad (7.1.6)$$

Sabendo que $|\vec{K}_0| = \frac{1}{\lambda} \rightarrow$ raio da esfera de Ewald.

$$\diamond |\vec{H}_\perp|^2 = (\vec{H} - \vec{H}_{//})(\vec{H} - \vec{H}_{//}) = \vec{H}^2 + \vec{H}_{//}^2 - 2\vec{H} \cdot \vec{H}_{//} \quad (7.1.7)$$

sendo,

$$\vec{H} \cdot \vec{H}_{//} = \vec{H} \cdot \left(\vec{H} \frac{\vec{H}_0}{\vec{H}_0^2} \right) \vec{H}_0 = \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\vec{H}_0} \right)^2 = \vec{H}_{//}^2. \quad (7.1.8)$$

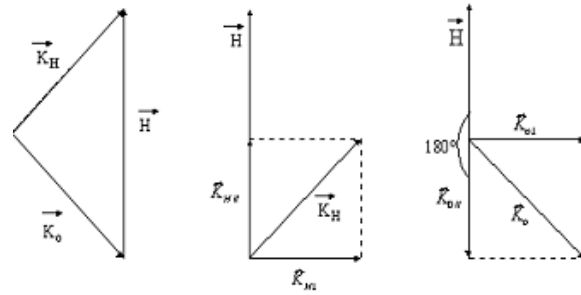
Substituindo 7.1.8 em 7.1.7, obtemos:

$$|\vec{H}_\perp|^2 = \vec{H}^2 - \vec{H}_{//}^2$$

$$|\vec{H}_\perp| = \sqrt{\vec{H}^2 - \vec{H}_{//}^2} \quad (7.1.9)$$

$$\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_{0\perp} = (\vec{H} - \vec{H}_{//}) \left(\vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_0}{2} \right) = \vec{H} \cdot \vec{K}_0 + \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{2}. \quad (7.1.10)$$

Para calcular o valor de $\vec{H} \cdot \vec{K}_0$, podemos observar a figura seguinte:



\vec{K}_H = vetor de onda espalhado pela reflexão secundária.

Utilizando a figura acima, temos:

$$\vec{K}_0 + \vec{H} = \vec{K}_H$$

$$\vec{H} \vec{K}_0 + \vec{H}^2 = \vec{H} \vec{K}_H$$

Sabendo que $|\vec{K}_H| = |\vec{K}_0|$ pois apresentam módulos iguais temos:

$$-\vec{H} \vec{K}_0 = \vec{H} \vec{K}_H$$

Logo,

$$\vec{H} \vec{K}_0 + \vec{H}^2 = -\vec{H} \vec{K}_0$$

$$\vec{H} \vec{K}_0 = -\frac{\vec{H}^2}{2}. \quad (7.1.11)$$

Substituindo a equação 7.1.11 na 7.1.10, temos:

$$\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_{0\perp} = -\frac{\vec{H}^2}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{2}. \quad (7.1.12)$$

Finalmente podemos substituir as equações 7.1.6, 7.1.9 e 7.1.12 na equação 7.1.1 e obter a posição do pico.

$$\begin{aligned} \text{Cos}\beta' &= -\frac{\left(-\frac{H^2}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{2}\right)}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_{//}^2}}, \\ \text{Cos}\beta' &= \frac{1}{2} \frac{(H^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0)}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_{//}^2}} \end{aligned} \quad (7.1.13)$$

Onde,

$\vec{H}_0 \equiv$ Vektor recíproco primário;

$\vec{H} \equiv$ Vektor recíproco secundário;

$\vec{H}_{//} = (\vec{H} \bullet \vec{H}_0) \left(\frac{\vec{H}_0}{H_0^2}\right) \equiv$ vetor projeção do vetor \vec{H} em \vec{H}_0 ;

$\lambda \equiv$ Comprimento de onda da radiação incidente.

Relação entre β' , ϕ_o , ϕ_{IN} e ϕ_{OUT} :

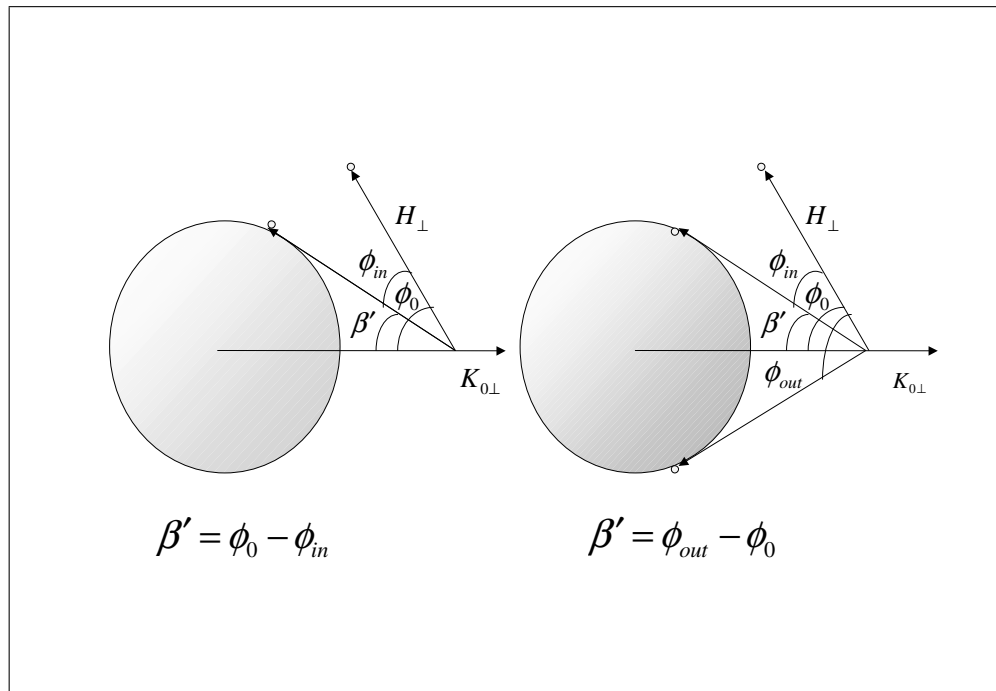


Figura 7.2: (a) Relação geométrica entre β' , ϕ_0 e ϕ_{IN} , (b) Relação geométrica entre β' , ϕ_0 e ϕ_{OUT} .

Referências

- [Armstrong, 1983] Armstrong, F. B. (1983). *Biochemistry*. Oxford University Press.
- [Barsch, 1976] Barsch, G. R. (1976). *Acta Crystallogr*, A32:575–586.
- [Bhalla et al., 1971] Bhalla, A. S., Bose, D. N., While, E. W., and Cross, L. E. (1971). *Physica Status Solid*, 7A:335–339.
- [Chang, 1984] Chang, S. L. (1984). *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*. Springer Ser. Solid-State.
- [Cole et al., 1962] Cole, H., Chambers, F. W., and Dunn, H. M. (1962). *Acta Crystallographica*, 15:138.
- [Curie and Curie, 1880a] Curie, P. and Curie, J. (1880a). *Bulletin n^o 4 de la Société Minéralogique de France*, tome 3:90.
- [Curie and Curie, 1880b] Curie, P. and Curie, J. (1880b). *C.R. Acad. Sc. Paris*, tome 91:294.

- [DOW et al., 1970] DOW, J., Jersen, L. H., Marzundar, S. K., Srinivasan, R., and Ramachandran, G. N. (1970). *Acta Cryst*, B26:11662.
- [Ewald, 1937] Ewald, P. P. (1937). *Z. Kristallogr*, A97.
- [Ferroelectrics, 1982] Ferroelectrics (1982). Ferroelectrics, Special Issue on piezoelectricity, 40 (3-4) até 43 (1-2). Esta edição traz 68 papers sobre piezoeletricidade.
- [H.Avanci, 1999] H.Avanci, L. (1999). *Estudos estruturais em materiais orgânicos para óptica não-linear, usando difração múltipla de raios-X*. PhD thesis, Inst. Física Gleb Wataghin /Unicamp/ Campinas.
- [Henisch, 1996] Henisch, H. K. (1996). *Crystals in Gels and Liesegang Rings*. Dover Publications New York.
- [Landolt-Börnstein,] 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, 1990] Lang, S. B. (1990). *Bibliographies on Piezoelectricity and Pyroelectricity of Polymers, Ferroelectrics*, 103:219.
- [Lang, 1993] Lang, S. B. (1993). *Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 8, Ferroelectrics*, 146(1-4):153-369.

- [Lippman, 1881] Lippman, G. (1881). *Guide to the literature of Piezoelectricity and Pyroelectricity. 8, Ferroelectrics*, 92:1049.
- [Maher, 2000] Maher, T. J. (2000). *L-Arginine Continuing Education Module, New Hope institute of Retaling*.
- [Nye, 1957] Nye, J. F. (1957). *Physical Properties of Crystals*. Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford, 1957-Reprintressão de 1995, páginas 123-124).
- [Paturle et al., 1991] Paturle, A., Graafsma, H., Sheu, H.-S., Coppens, P., and Becker, P. (1991). *Physical Review B*, 43(18):14683–14691.
- [Piezoelectricity, 1949] Piezoelectricity (1949). *Standards on Piezoelectricity - Report Published by the Institute of Radio Engineers*, 37:1378–1395.
- [Renninger, 1937] Renninger, M. (1937). *Zeitschrift für Physik*, 106:141–176.
- [Rietveld, 1967] Rietveld, H. M. (1967). *Acta Crystallogr.*, 22:151–2.
- [Rietveld, 1969] Rietveld, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.*, 2:65–71.
- [Santos, 2002] Santos, A. O. (2002). Estudo de piezoeletricidade e transição de fase nos cristais de kdp e sal de rochelle com difração múltipla de raios-x. Master's thesis, Inst. Física Gleb Wataghin /Unicamp/ Campinas.

[Voigt and Nachr, 1910] Voigt, W. and Nachr, G. (1910). *Lehrbuch der Kristallphysik, 1st edition (reimpresso em 1928 com um apêndice adicional)*, Leipzig: Teubner., 87.

[Wolfram, 1959] Wolfram, S. (1959). *Mathematica - A system for doing mathematics by computer*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., second edition.

[Wu and Meininger, 2002] Wu, G. and Meininger, C. J. (2002). *Arginine Nutrition and cardiovascular function. Journal of Nutrition.*, 132(12):2626–2629.