



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Belém-Pará
2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Crescimento de Cristais de L-Asparagina Monohidratada Puro e
Dopados com Íons Fe^{+3} e Caracterização por Difração Múltipla de Raios-
X utilizando Radiação Síncrotron e Difração de Policristais**

Luiz Alberto Cohen Vieira

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Belém-Pará

2015

Crescimento de Cristais de L-Asparagina Monohidratada Puro e Dopados com Íons Fe^{+3} e Caracterização por Difração Múltipla de Raios-X utilizando Radiação Síncrotron e Difração de Policristais

Luiz Alberto Cohen Vieira

Dissertação de Mestrado Para Apresentação ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFPA) como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (Orientador)

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (UNICAMP-SP)

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Souza (UNIFESSPA-PA)

Belém-Pará

2015

Resumo

Desde a descoberta do raio X por Röntgen em 1895, esse tipo de radiação tem sido aplicado em diversas áreas, como na área de saúde para obtenção de radiografias, tratamentos radioterápicos, segurança em aeroportos, entre muitos outros.

A radiação X tem sido de grande importância para a identificação de matérias cristalinas, usando é método da difração de raios X, Lei de Bragg. Mesmo essa técnica disponibilizando o perfil de difração, que é característico de cada material, há algumas limitações, como a obtenção de informações sobre a estrutura da rede cristalina.

Frente a isso, para a realização deste trabalho foi utilizado a técnica da difração múltipla de raios X, que é um método bastante sensível a possíveis alterações na rede cristalina por ser diretamente relacionada à simetria da rede cristalina, permitindo calcular a fase das reflexões para encontrar o fator de estrutura que é necessário para adquirir informação da rede cristalina e possíveis alterações, caso a amostra não seja pura.

Neste trabalho o enfoque é a técnica de difração múltipla de raios X para posteriormente vim usa-la em associações com outros métodos de caracterização de materiais. Para aplicação da difração múltipla de raios X, os monocristais de L-Asparagina monohidratada(LAM) foram crescidos no laboratório do programa de pós graduação em física (PPGF) da universidade federal do Pará (UFPA).

Os monocristais de LAM obtidos foram cristais puros e dopados com íons de Fe^{+3} e as medidas com difração múltipla de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), posteriormente foram calculados os fatores de estrutura dos monocristais e comparados para identificar possíveis alterações.

Com a análise dos dados adquiridos, a difração múltipla de raios X se mostrou bastante sensível a pequenas alterações na rede cristalina podendo ser usando em combinações com outras técnicas de caracterização de materiais, como por exemplo a difração de policristais que usa a Lei de Bragg.

Palavras Chave: Difração Múltipla, Fase das Reflexões, Fator de Estrutura

ABSTRACT

Since the discovery of the X-rays by Röntgen in 1895, this type of radiation has been applied in several areas, such as health care to obtain X-rays, radiotherapy, security at airports, among many others.

However, the X-radiation has been of great importance for the identification of crystalline materials, and methods of using X-ray diffraction, Bragg's Law. Even this technique providing the diffraction profile, which is characteristic of each material, there are some limitations, such as obtaining information on the structure of the crystal lattice.

Faced with this, for this work was used the technique of multiple X-ray diffraction, which is a very sensitive method to changes in the crystal lattice, allowing to calculate the phase of reflection to find the structure factor that is necessary to acquire the crystal lattice information and possible changes if the sample is not pure.

In this work the focus is the technique of multiple diffraction of X-rays for later use it in associations with other methods of characterization of materials. For the application of X-ray diffraction, the L-Asparagine monohydrate monocrystals (LAM) were grown in the laboratory of the postgraduate program in physics (PPGF) of the Federal University of Pará (UFPA).

The LAM monocrystals obtained were pure crystals and doped with Fe + 3 ions and the measurements with multiple X-ray diffraction were performed at the National Laboratory of Synchrotron Light (LNLS), later the structure factors of the monocrystals were compared and compared to identify possible changes.

With the analysis of the acquired data, the X-ray diffraction was very sensitive to small changes in the crystalline lattice and could be used in combinations with other techniques of characterization of materials, such as the diffraction of polycrystals using Bragg's Law.

Keywords: Multiple Diffraction, Phase of reflections, structure factor

À minha família e amigos que sempre me deram força, em especial a Flaviane Filpo que sempre esteve ao meu lado, me aconselhando e me ajudando a superar os desafios.

“Se for provado que a relatividade está certa, os alemães me chamarão de alemão, os suíços de cidadão suíço, e os franceses me chamarão de grande cientista. Se ficar provado que a relatividade está errada, os franceses me chamarão de suíço, os suíços de alemão e os alemães me chamarão de judeu”.

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me propiciado habilidades e paciência para executar minhas funções e por ter colocado pessoas maravilhosas e que muito admiro em meu caminho.

Agradeço a meus familiares por terem me apoiado nessa minha longa e árdua jornada.

Agradeço a meu orientador Cláudio Marcio Rocha Remédios por ter me ajudado na conclusão do curso de mestrado.

Agradeço também a meus amigos Leonardo Marcelino, Sandro da Costa, Herbeson Ribeiro, Alvaro Oliveira e Cassio Marinho que muito me ajudaram nas atividades do curso, estando sempre dispostos, mesmo em horas não adequadas.

À minha namorada Flaviane Filpo que sempre esteve comigo, me incentivando e me acolhendo nos momentos delicados.

Ao PPGF da UFPA que me concedeu a oportunidade e alicerces necessários para um ótimo curso de mestrado.

Ao apoio financeiro do CNPQ, que foi de suma importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que ao apreciar nosso projeto, disponibilizou horário para fazer as medidas necessárias, fornecendo também alojamento, alimentação e ajuda com deslocamento, necessários para execução dessa dissertação.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Espectro Contínuo da Intensidade Versus o Comprimento de onda λ . | 4 |
| Figura 2: Espectro do Raios X Característicos. | 5 |
| Figura 3a: Linhas de Campo Elétrico de uma Partícula Movendo-se com Velocidade $V \sim C$, com Linhas de Campo Não Uniforme, Porém Retilíneas. | 6 |
| Figura 3b: Partícula Sofrendo Aceleração. Nesse caso, as linhas se curvam e a partícula irradia. | 6 |
| Figura 4: Experimento de Laue. | 7 |
| Figura 5: Padrão de Laue Impresso na Chapa Fotográfica. | 7 |
| Figura 6: Interferência a Nível Planar. | 9 |
| Figura 7: Difração Múltipla de Três Feixes Representada no Espaço Real. | 11 |
| Figura 8: Representação da Difração de Raios X na Esfera de Ewald. | 12 |
| Figura 9: Representação dos Vetores Secundário e Acoplamento. | 13 |
| Figura 10a: Difração Múltipla Para Três Feixes. | 14 |
| Figura 10b: Projeções perpendiculares dos vetores \vec{K} e \vec{H} em relação a \vec{H}_0 . | 14 |
| Figura 11: Fator de Espalhamento do Hidrogênio em Função de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. | 20 |
| Figura 12: Layout das Linhas de Luz no Anel de Armazenamento do LNLS. | 27 |
| Figura 13: Linhas de Luz de Difração de Raios X no LNLS. | 28 |
| Figura 14: Sistemas Cristalinos com suas Respectiveas Celas Unitárias, Parâmetros de Rede e Simetrias. | 30 |
| Figura 15: Variação de Energia Livre em Função do Raio da Nucleação. | 33 |
| Figura 16: Solubilidade Tipicamente de uma Substância com Coeficiente de Temperatura de Solubilidade Positiva. | 34 |
| Figura 17: Forma Molecular de LAM. | 36 |
| Figura 18: Moléculas na Célula Unitária. | 36 |
| Figura 19: Solubilidade x Temperatura para L-Asparagina Teórico. | 37 |
| Figura 20: Solubilidade LAM (g/100ml). | 38 |
| Figura 21: Amostras de LAM Pura Obtidas, Mesuradas em cm. | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 22a: Amostra de LAM Pura Usada no Experimento. Medindo o Comprimento da Amostra, Aproximadamente 0,9 cm. | 39 |
| Figura 22b: Amostra de LAM Pura Usada no Experimento. Medindo Aproximadamente 0,4 cm de Largura. | 40 |
| Figura 22c: Amostra de LAM Pura Usada no Experimento. Medindo Aproximadamente 0,3 cm de Altura. | 40 |
| Figura 23: Amostra de LAM Dopadas com 20% Fe ⁺³ . | 41 |
| Figura 24: Amostra de LAM Dopada com 20% Fe ⁺³ Usada no Experimento. Medindo Aproximadamente 1,2 cm de comprimento. | 42 |
| Figura 25: Desenho Esquemático Mostrando Alguns dos Principais Componentes da XRD2. | 42 |
| Figura 26: Câmara que Acomoda o Espelho da Linha XRD2. | 43 |
| Figura 27: Módulo de Fendas | 44 |
| Figura 28: Esquema simplificado de um monocromador de duplo cristal. | 44 |
| Figura 29: Câmara do Monocromador da Linha XRD2. À Esquerda: Vista Externa da Câmara. À Direita: Vista Interna. | 45 |
| Figura 30: Difratorômetro da Linha XRD2. | 45 |
| Figura 31: Motores do Difratorômetro e Seus Respective Movimentos. | 46 |
| Figura 32: Amostra alinhada No Difratorômetro. | 46 |
| Figura 33: Amostra alinhada no Difratorômetro. | 47 |
| Figura 34: Difratorômetro de Raios X D8 Advance, Bruker. | 48 |
| Figura 35: Varredura Renninger em um Cristal de LAM em Torno de $\phi=180^\circ$. | 49 |
| Figura 36: Varredura Renninger de um Cristal de LAM Dopada com 20% de Fe ⁺³ em torno de $\phi=0^\circ$ com $E=7,208$ KeV e $\lambda=1,71988$ Å. | 51 |
| Figura 37: Varredura Renninger em Torno de $\phi=0^\circ$ com $E=6,9652$ KeV e $\lambda=1,780$ Å. | 52 |
| Figura 38: Padrão de Difração de Policristais de LAM Dopada com 20% de Ferro, Ajustada com o Método Rietveld. | 54 |
| Figura 39a: Ampliação da Fig. 37 Mostrando o Ajuste Teórico aos Pontos Experimentais. | 55 |
| Figura 39b: Ampliação da Fig. 37 Mostrando o Ajuste Teórico aos pontos Experimentais. | 55 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Massa de LAM e a Temperatura de Dissolução do Reagente. | 38 |
| Tabela 2: Valores dos Fatores de Espalhamento da Primária (060) Para Cada Tipo de Átomo. | 48 |
| Tabela 3: Reflexões Secundárias Cada uma com seu Respectivo Valor do Fator de Espalhamento Atômico, Fase, Fase do Tripleto e Fator de Estrutura. | 50 |
| Tabela 4: Reflexões Secundárias Cada uma com seu Respectivo Valor do Fator de Espalhamento Atômico, Fase, Fase do Tripleto e Fator de Estrutura. | 51 |
| Tabela 5: Posições atômicas e Fatores de Temperatura. | 56 |
| Tabela 6: Reflexões (hkl), Posições e Outros Parâmetros Obtidos. | 57 |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Teoria do Raio X | 4 |
| 2.1 Descoberta dos Raios X | 4 |
| 2.2 Produção dos Raios X | 4 |
| 2.3 A Emissão da Radiação Síncrotron | 5 |
| 2.4 Difração de Raios X | 7 |
| 2.5 Lei de Bragg | 8 |
| 2.6 Difração Múltipla de Raios X | 10 |
| 2.6.1 Indexação dos Picos de Difração em uma Varredura Renninger | 14 |
| 2.6.2 Influência da Fase em Cristalografia | 17 |
| 2.6.3 Cálculo do Fator de Espalhamento Atômico | 18 |
| 2.6.4 Fator de Estrutura | 23 |
| 2.6.5 Intensidade dos Picos de Difração | 24 |
| 3 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron | 25 |
| 4 Método Rietveld | 28 |
| 5 Crescimento de Cristais | 30 |
| 5.1 Cristalização | 31 |
| 5.2 Crescimento por Evaporação Lenta | 34 |
| 5.3 Cristais de L- Asparagina Monohidratada | 35 |
| 6 Procedimentos Experimentais | 37 |
| 6.1 Crescimento de Cristais | 37 |
| 6.2 Difração Múltipla na Linha XRD2 (LNLS) | 42 |
| 6.2.1 Espelhos | 43 |
| 6.2.2 Módulos de Fendas | 43 |
| 6.2.3 Monocromador | 44 |
| 6.2.4 Difratorômetro | 45 |

| | |
|--|-----------|
| 6.3 Difração de Raio X em Policristais | 47 |
| 6.4 Cálculo da Fase | 48 |
| 7 Resultados e Discussões | 49 |
| 7.1 Varreduras Renninger | 49 |
| 7.2 Medidas de Difração de Raios X em Policristais | 53 |
| 8 Conclusão | 61 |
| Referências | 62 |

1 Introdução

Atualmente com o avanço tecnológico, há a necessidade de materiais mais eficientes e com um menor custo de produção, isso incentiva o crescimento na pesquisa de novos materiais. Os aminoácidos, por exemplo, quando cristalizados, podem ser usados em dispositivos ópticos não-lineares, podendo ser usados na telecomunicação óptica e produção de imagens. Outra característica desses cristais é a piezeletricidade, que consiste na produção de uma diferença de potencial elétrico sob a compressão mecânica. Essa propriedade, piezeletricidade, dos aminoácidos, os faz bons materiais para serem usados no ramo da comunicação, como controladores de frequência e até mesmo em sonares [1]. Os cristais de L-Asparagina monohidratada (LAM), de fórmula molecular $C_4H_8N_2O_3H_2O$, possuem propriedades piezelétricas e ópticas não lineares [1]. Há boas expectativas com relação a aplicabilidade desses materiais. A LAM é um aminoácido de formação proteica que tem um papel significativo no sistema biológico, como por exemplo, sua participação na formação das hemoglobinas, no controle de certas funções metabólicas de células do sistema nervoso e sua aplicação no tratamento de alergias e anemia.

A inserção de metais de transição nos monocristais de aminoácidos pode alterar a estrutura cristalina e conseqüentemente modificar algumas propriedades físicas e químicas. Os metais de transição exercem algumas funções associadas com os processos biológicos, o conhecimento do processo de interação entre os aminoácidos e os metais de transição viabiliza uma melhor compreensão da ação dos metais de transição nas proteínas [2]. Portanto, o crescimento de monocristais de aminoácidos pelo método de soluções aquosas com íons de metais de transição possibilita o estudo das interações entre os metais e as proteínas. Esse tipo de cristal tem sido usado como modelo para investigar as ligações químicas e os aspectos do papel dos metais em estruturas proteicas [2]. A influência do dopante nas estruturas cristalinas dos monocristais de aminoácidos podem, muitas vezes, aumentar a eficiência de algumas propriedades físicas. Isso pode ser conveniente às demandas da indústria [3], reforçando o quanto é importante o estudo desses materiais.

A difração múltipla de raios-x é o método que possibilita o estudo mais detalhado da estrutura cristalina, possibilitando a identificação via mudança na simetria do padrão de difração (varredura Renninger) de pequenas alterações na rede cristalina que podem provocar mudanças nas propriedades físicas [4]. Esta técnica vem sendo bastante

usada na caracterização de materiais [5], por estar relacionada à simetria da rede cristalina, podendo dá informações sobre grande parte da rede. Neste método [5], um feixe de raios X é difratado ao mesmo tempo por mais de um conjunto de planos cristalinos. Isso é obtido alinhando-se um plano cristalino (plano primário) para difratar os feixes de raios X incidentes, posteriormente, a amostra é então rotacionada ao redor da normal ao plano primário. Com essa rotação, outros planos cristalográficos irão entrar em condição de difração (planos secundários e de acoplamento) juntamente com o plano primário [6]. Devido ter mais de um plano cristalino em condição de difração, é possível obter-se informações tridimensionais dos monocristais.

Outra técnica comum usada na caracterização de materiais, é a difração de raios X em policristais, em que o método de refinamento Rietveld é utilizado para caracterizar as amostras. Este método é baseado na comparação do padrão de difração calculado, com os dados da estrutura cristalina, com um padrão observado experimentalmente. O padrão teórico usa a célula unitária como referência para definição das posições dos picos, posições atômicas e parâmetros térmicos para definir as intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever características dos picos e a radiação de fundo. O padrão de difração calculado é comparado com o padrão obtido experimentalmente, ponto a ponto, ajustando os parâmetros do modelo pelo método dos mínimos quadrados [7].

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram crescidos cristais de L-Asparagina monohidratada (LAM) pura e dopada com íons de Fe^{+3} pelo método da evaporação lenta do solvente, a fim de se estudar as possíveis alterações nas redes cristalinas desses cristais induzidas pelo dopante. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração múltipla de raios X, com radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP com feixes de energias de 7,208 KeV e 6,965 KeV e comprimentos de onda iguais a $\lambda=1,720 \text{ \AA}$ e $\lambda=1,780 \text{ \AA}$ respectivamente. Obteve-se a varredura Renninger para os cristais puro e dopados com 20% de ferro e a partir da indexação dessas varreduras foram obtidas as fases de algumas reflexões secundárias, fases das reflexões de acoplamento, fase do tripleto (difração de três feixes), juntamente com os fatores de estrutura. Observando-se a varredura Renninger, percebeu-se alterações nos picos de intensidade das reflexões secundárias causadas pelo dopante. A difração de raios X em policristais com refinamento pelo método de Rietveld também foi empregada na caracterização das amostras obtidas.

O presente trabalho está dividido em uma parte teórica que aborda a teoria dos raios X, bem como a descoberta e produção dessa radiação. Uma subdivisão onde são descritas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras cristalinas, onde se encontra a abordagem física das respectivas técnicas usadas e teoria de crescimento de cristais. Posteriormente há uma parte que descreve os procedimentos experimentais e por fim, os resultados e a conclusão.

2 Teoria dos Raios X

2.1 Descoberta dos Raios X

Em 8 de novembro de 1895, Wilhelm Conrad Röntgen trabalhando com raios catódicos em tubos de vácuo (tubo de Crookes), blindados com papelão preto, percebeu uma linha preta em um pedaço de papel coberto com platino-cianeto de bário que estava sobre a mesa no mesmo momento em que passava uma corrente pelo tubo. Esse efeito só poderia ser produzido pela passagem da luz visível, mas como o tubo estava coberto com papelão a luz não poderia passar. Contudo, Röntgen concluiu o que provinha do tubo de Crookes não era luz nem eletricidade, não era algo conhecido e o chamou de raios X, ficando assim conhecido até os dias de hoje [8].

2.2 Produção de Raios X

Um tubo de raios catódicos é um tubo a vácuo onde elétrons são acelerados partindo de um cátodo com alta energia cinética em direção ao ânodo (alvo). Quando penetram no alvo os elétrons produzem a emissão de dois tipos de raios X, um com espectro contínuo devido à perda de energia dos elétrons (bremsstrahlung, termo que vem do alemão para designar radiação de freamento), figura 1, e outro que é conhecido como raios X característicos.

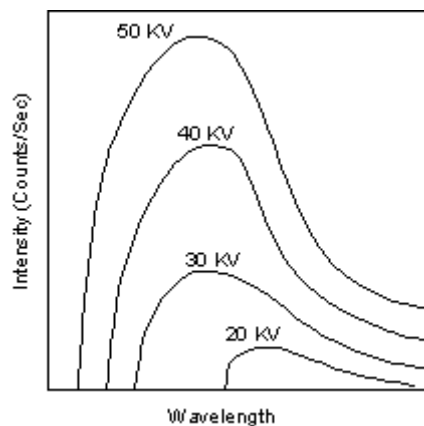


Figura 1: Espectro contínuo da intensidade versus o comprimento de onda (λ) [9].

O segundo caso pode ser visualizado na figura 2, raios X característico, ocorre quando um elétron dos raios catódicos, colide com um elétron da camada “K” de um átomo do alvo, nesse caso o elétron da camada “K” é arrancado e ficará uma vacância, em

seguida um elétron de uma camada mais externa irá preencher essa vacância. Contudo, os elétrons que ocupam as camadas mais afastadas do núcleo têm mais energia que os das camadas mais internas, então as partículas mais externas perdem energia para ocupar as vacâncias da camada “K”. Essa perda de energia ocorre em forma de emissão de fótons na frequência dos raios X.

Se o elétron que ocupar a vacância for da camada “L”, o fóton emitido é então denominado de K_{α} , caso o elétron seja da camada “M”, ele será denominado de K_{β} [10,11].

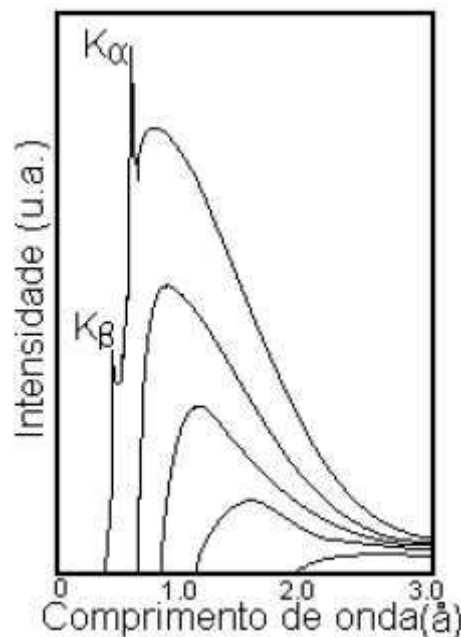


Figura 2: Espectro de Raios X Característicos.

2.3 A Emissão da Radiação Síncrotron

Da teoria eletromagnética sabe-se que partículas aceleradas por campos magnéticos emitem radiação. Para o caso não relativístico, a frequência de emissão é proporcional ao campo magnético, isso é conhecido como emissão cíclotron. Enquanto isso, para a emissão relativística, há um aumento proporcional ao fator de Lorentz $\gamma=(1-v^2/c^2)^{1/2}$, em que os elétrons passam a emitir em uma frequência muito maior do que a frequência de giro $\omega=qvB/mr$. Esse tipo de radiação passou a ser estudado mais detalhadamente nos anos 50 e era conhecida como “bremsstrahlung magnético”. O nome síncrotron foi usado no final dos anos 40, para definir a radiação emitida por elétrons acelerados por campos elétricos em dutos circulares, esse termo significa “synchronized circulation”, e expressa o

fato que campos elétricos que aceleram elétrons são sincronizados com sua frequência de circulação à medida que aumenta a energia [12].

Basicamente, a luz ou radiação síncrotron é o termo usado para designar a radiação emitida por cargas em altíssimas velocidades, próximas à velocidade da luz ao serem defletidas de sua trajetória pela ação de campos magnéticos.

Analisando qualitativamente a produção de luz síncrotron, temos que considerar o campo eletromagnético de partículas relativísticas. O campo elétrico de uma carga é representado por linhas radiais com centro na própria carga, distribuídas uniformemente, no entanto, para uma carga em movimento uniforme, as linhas de campo continuam sendo radiais, porém, sua distribuição é não uniforme. Ao movimentar-se com velocidade “v” próximo a velocidade “c” da luz, o efeito de distorção fica mais forte, as linhas de campo elétrico sofrem distorções quando cargas relativísticas ($v \sim c$) são aceleradas, originando pulsos de radiação eletromagnética[13]. Abaixo na figura 3a [14], temos linhas de campo elétrico de uma partícula carregada, com velocidade constante $v=0.90c$. Podemos perceber que as linhas de campo são mais densas na direção perpendicular à sua trajetória. Na figura 3b [14], a partícula é defletida, formando um pulso de radiação, sendo representado pela concentração de linhas de campo.

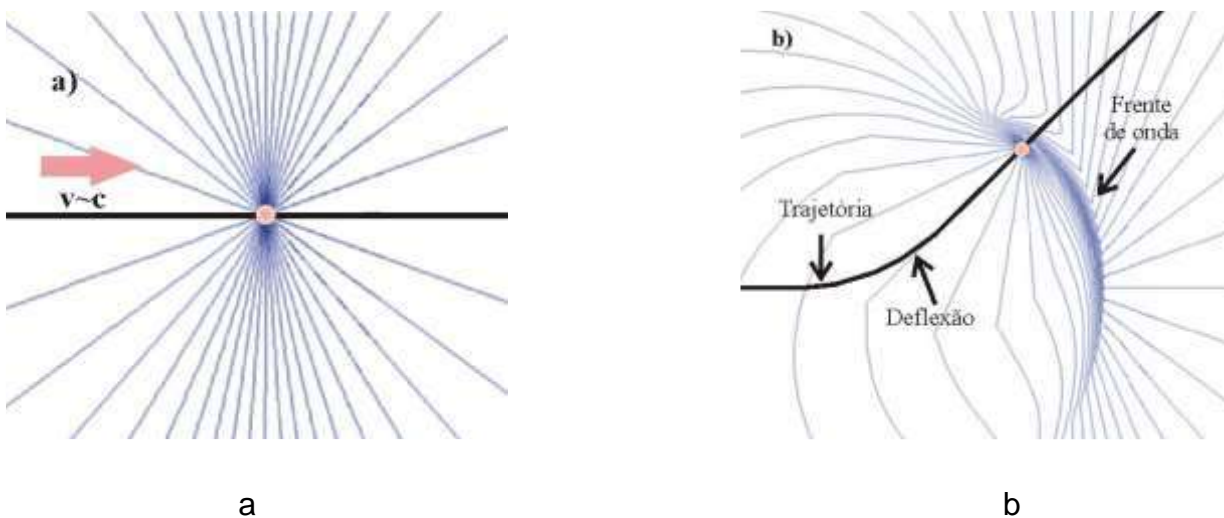


Figura 3: a) linhas de campo elétrico de uma partícula movendo-se com velocidade $v \sim c$, com linhas de campo não uniforme, porém retílineas. b) Partícula sofrendo aceleração, nesse caso, as linhas se curvam e a partícula irradia.

2.4 Difração de Raios X

Em 1912, Max Von Laue estudou a difração de raios X em uma estrutura cristalina como uma rede de difração tridimensional. Com base no modelo de P.P Edwald para cristais, dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping, dão início a realização dos primeiros testes com os experimentos de Röntgen e aplicando seus conhecimentos sobre difração de luz por grades de uma e duas dimensões. Laue também formulou uma teoria de difração de raios X para cristais, o que lhe deu o prêmio Nobel de Física em 1912.

Em 1914, Laue construiu um experimento em que um feixe de raios X incidia em um cristal e colocou um anteparo, um filme radiográfico, figura 4. Observando a radiografia, Laue percebeu que se formava um padrão de difração, com os raios X aparecendo como círculos de pontos luminosos ao redor do feixe central, figura 5.

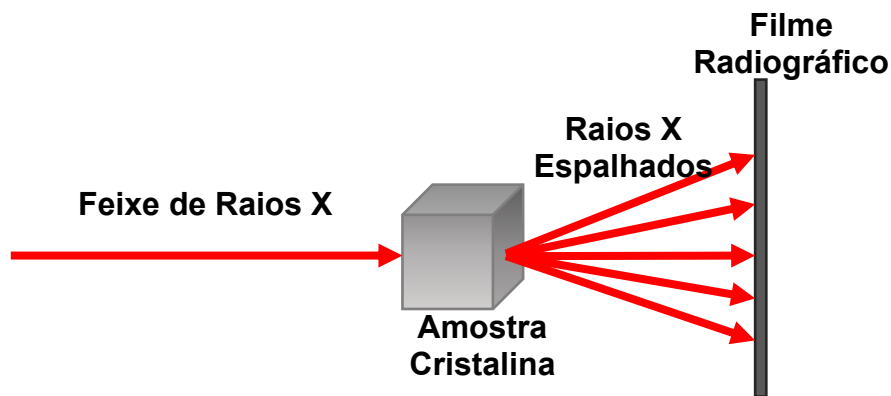


Figura 4: Experimento de Laue.

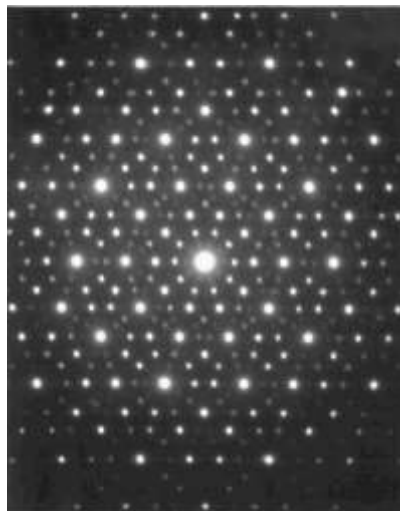


Figura 5: Padrão de Laue impresso na chapa fotográfica [9].

Com a difração, foi provada a natureza ondulatória dos raios X, a técnica de difração de raios X é muito importante para determinar estruturas cristalinas. A difração tem sido aprimorada para estudar não só a estrutura cristalina, em uma diversidade de materiais, tais como: metais, minerais e sólidos orgânicos simples.

Em 1915, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, ganham o prêmio Nobel por determinarem as estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e do diamante. Os Braggs também formularam uma equação aplicada a nível atômico que prevê ângulos onde são encontrados os picos de intensidade máxima de difração [15].

2.5 Lei de Bragg

A difração de raios X devido ao espalhamento pode ser analisada em diferentes níveis. Em nível básico, há espalhamento por elétrons, podendo ser um espalhamento elástico ou inelástico.

Ao incidir-se um feixe monocromático de raios X sobre um cristal, com diferentes ângulos, causando-se espalhamento pode-se medir o espalhamento com o uso de um detector desta radiação devidamente posicionado e com isso produzir-se um gráfico denominado difratograma ou padrão de difração. Esse difratograma relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector em função do ângulo de espalhamento 2θ , sendo este, o ângulo entre os feixes incidentes e espalhados. O gráfico gerado pela difração é único para cada tipo de cristal e muitas vezes chamado de assinatura do material. O padrão de difração de determinada substância é a soma dos padrões de seus componentes, por isso, a difração de raios X é bastante usada na identificação de ligas metálicas, fármacos, cristalografia, mineralogia, entre outros.

A difração de raios X tem a vantagem de ser rápida e não destruir a amostra quando comparada com outras formas de análise. Para se obter o perfil de difração é necessário que haja interferência construtiva da radiação espalhada, nesse caso, tem que ser satisfeita a seguinte condição:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{onde } n=1,2,3,\dots \quad (1)$$

A equação (1) é a lei de Bragg, onde d é a distância entre os planos cristalinos, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de espalhamento e n é um

número inteiro. Pois para haver interferência construtiva, a diferença de caminho entre os feixes incidentes e espalhados deve ser um número inteiro do comprimento de onda.

É interessante ressaltar que essa equação deve ser utilizada a nível atômico, pois dessa forma ela poderá ser aplicada ao nível de planos cristalinos. Deve-se frisar que a forma de difração dos raios X pelos elétrons é um processo probabilístico.

Os picos de difração gerados no difratograma, são devido à lei de Bragg, quando observada a nível atômico, temos o seguinte esquema dos planos cristalinos:

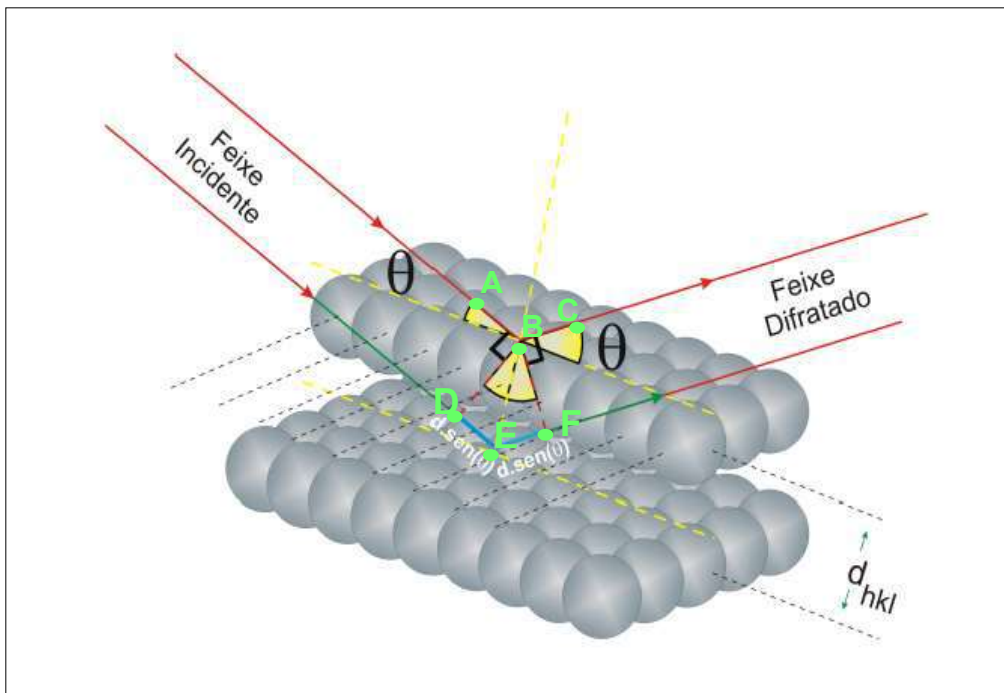


Figura 6: Interferência a nível planar.

As setas representam os feixes de raios X, as linhas horizontais são os planos cristalinos. Quando a diferença entre os caminhos dos feixes ABC ou DEF satisfazem a condição de ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda “ λ ”, ou seja, satisfaz $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$, temos então um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue. Sendo o espalhamento uma consequência da interação dos fótons com os elétrons da estrutura.

No espalhamento inelástico, a radiação espalhada não tem uma direção definida, não mantem a fase e nem a energia, há ocorrência de efeito Compton, devido a

interação ser inelástica e a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é absorvida pelo elétron, aumentando sua energia cinética de vibração. O espalhamento inelástico não contribui para interferência construtiva. Embora o efeito Compton esteja presente na interação fóton elétron, ele não contribui para a formação do perfil de difração [15].

Contudo, no espalhamento elástico, a radiação tem mesma fase, direção definida, mesma energia que o feixe incidente, ou as variações são muito pequenas que podem ser desconsideradas.

2.6 Difração múltipla de Raios X

A Difração múltipla de Raios X é uma técnica utilizada e possui um enorme potencial para Física do Estado Sólido fornecendo informações sobre a estrutura cristalina de monocristais [16]. Ela está intimamente relacionada a simetria da rede cristalina, por isso, a difração múltipla de raios X vem sendo usada na caracterização de materiais, podendo fornecer informações bidimensionais e tridimensionais sobre a amostra. Esse método possui grande sensibilidade a mínimas deformações da rede cristalina que podem ser detectadas através das alterações na simetria das varreduras Renninger realizadas. A técnica da difração múltipla de raios X é utilizada para se obter precisamente os parâmetros de rede de monocristais, nos estudos de transição de fase e de perfeição cristalina, entre outros.

Nesta técnica, um feixe de raios X incidente (\mathbf{K}_0) é difratado por mais de um conjunto de planos cristalinos. Na geometria idealizada por Renninger, isso é possível, alinhando um plano denominado de plano primário, para haver difração do feixe incidente (difração de Bragg). E em seguida, a amostra sofre rotação em torno da normal (\mathbf{H}_0) ao plano primário, de um ângulo ϕ . Por causa desse giro, outros planos dentro da amostra irão entrar em condição de difração simultaneamente com o plano primário, a esses planos que entram em condição de difração juntamente com o primário, dar-se o nome de planos secundários. Os feixes refletidos (\mathbf{K}_s) no plano secundário são paralelos ao plano primário e irão incidir sobre um terceiro plano, o plano de acoplamento. Este terceiro plano faz com que os feixes procedentes do plano secundário sejam refletidos mais uma vez, agora na mesma direção dos feixes refletidos (\mathbf{K}_p) no plano primário, os feixes provenientes

do plano de acoplamento são representados por K_c . Esse tipo de difração é chamada de difração múltipla de três feixes[17]. Representado na figura 7.

Devido haver mais de uma plano em condição de difração, podemos obter informações tridimensionais da amostra. Ao perfil de difração obtido pela rotação, dar-se o nome de varredura Renninger[4].

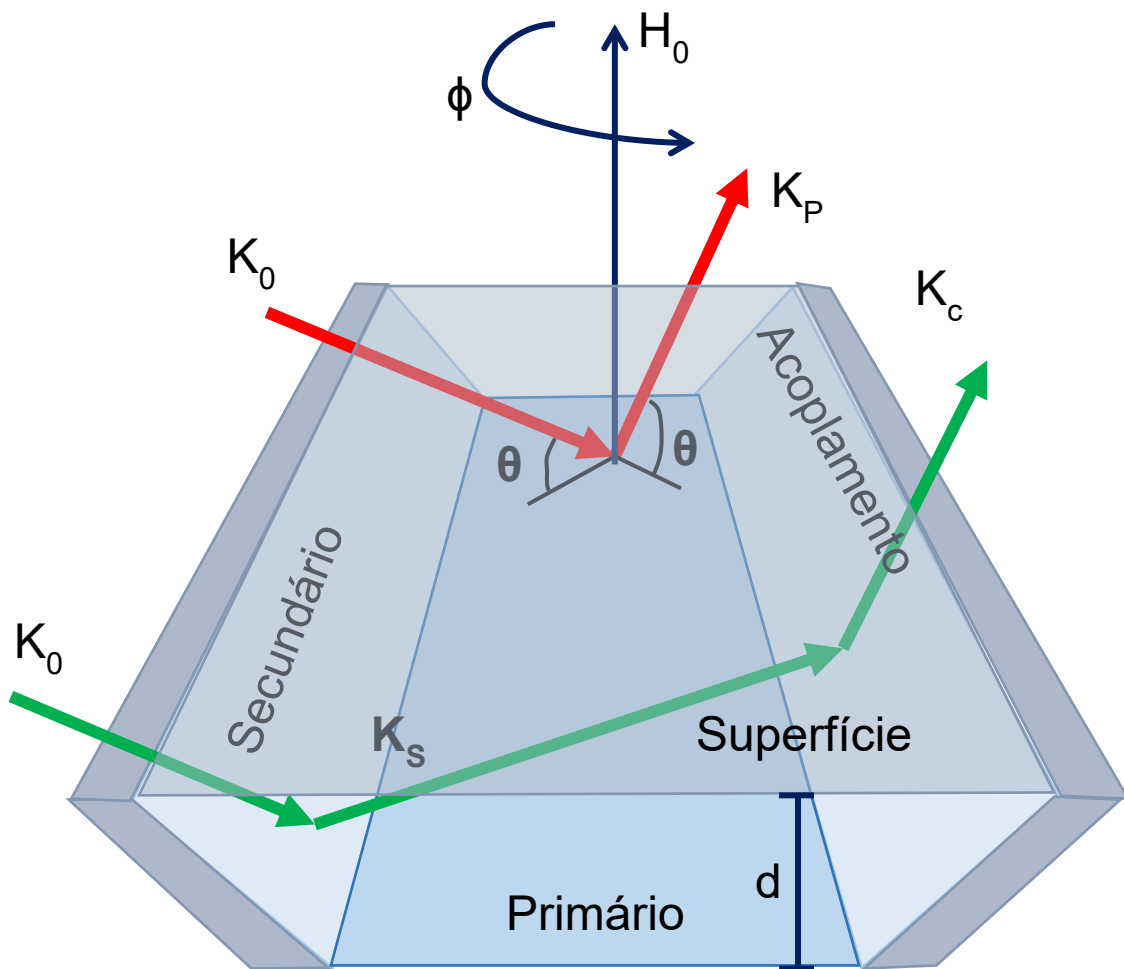


Figura 7: Difração múltipla de três feixes representada no espaço real.

A difração múltipla de raios X no espaço recíproco é descrita utilizando-se a representação da esfera de Ewald para a difração de raios X de dois feixes, sendo um incidente e outro espalhado. Essa esfera possui raio igual a $1/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda do feixe incidente. Haverá difração de um feixe de raios X, quando houver dois nós da rede recíproca tocando a casca da esfera de Ewald simultaneamente como pode ser observado na figura abaixo, juntamente com o vetor recíproco primário \vec{H}_0 , que é normal ao

plano de difração. Este vetor será a origem da rede recíproca $(0,0,0)$ e o nó primário será (h_0, k_0, l_0) . Os dois tocam a casca da esfera de Ewald ao mesmo tempo [4].

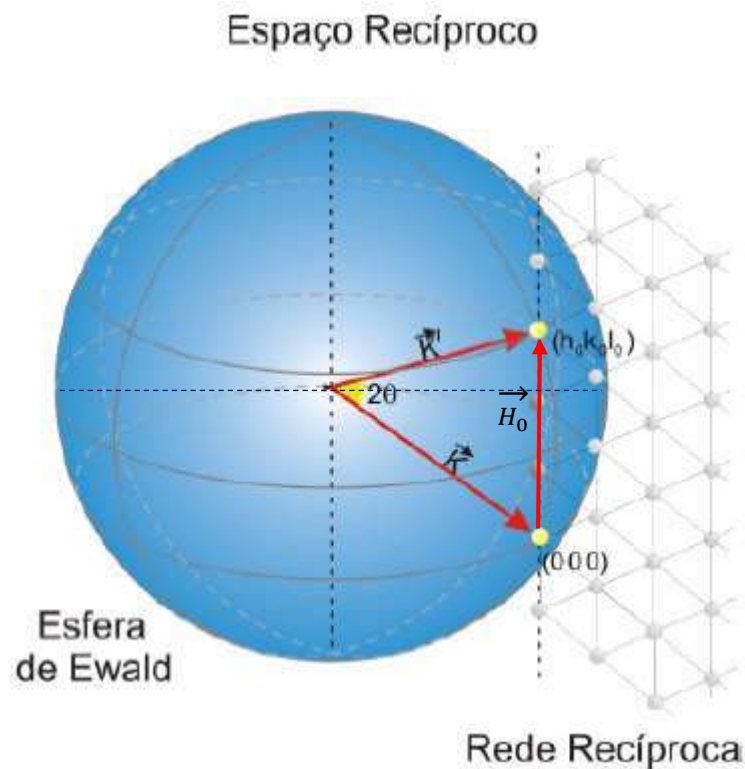


Figura 8: Representação da difração de raios X na esfera de Ewald.

Na figura acima é apresentada a origem da rede recíproca $(0,0,0)$ e o nó primário (h_0, k_0, l_0) , ambos tocando a casca esférica de Ewald. É definido também o vetor primário \vec{H}_0 , que é normal ao plano difratante. Para ocorrer a difração múltipla é preciso que um feixe incidente sobre a amostra satisfaça a lei de Bragg para mais de uma família de planos simultaneamente. Para que isso ocorra é preciso alinhar a amostra de forma que os planos primários fiquem em condição de difração, para em seguida girar o monocristal em seu eixo azimutal (em torno da normal aos planos primários). Ao girar o cristal, é rotacionada toda a rede recíproca em torno do vetor primário \vec{H}_0 mantendo sempre o ângulo de incidência fixo. Devido a esse giro, outros nós (planos cristalinos hkl) da rede recíproca irão tocar a esfera de Ewald, conseqüentemente, entrando em condição de difração ao mesmo tempo em que os planos primários estão.

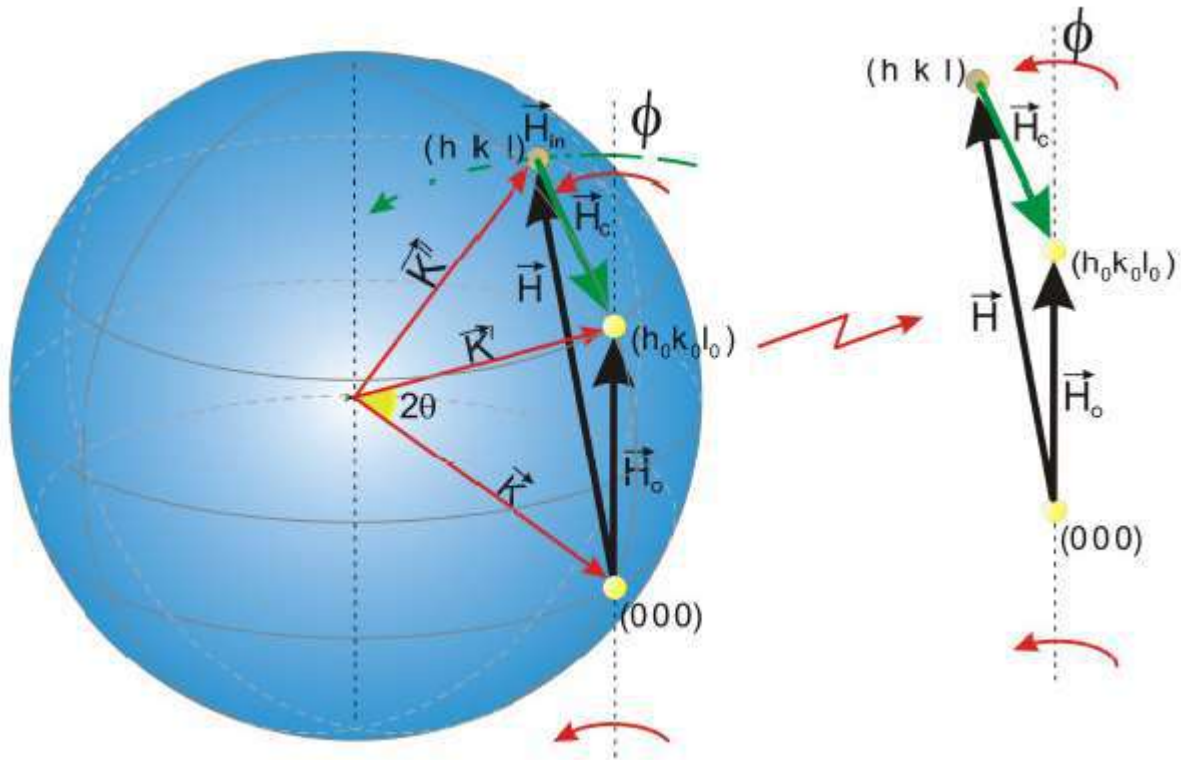


Figura 9: Representação dos Vetores Secundário e Acoplamento na Esfera de Ewald.

Pode ser observado na figura acima, a presença do vetor de acoplamento que é obtido da relação entre o primário e o secundário pela equação $\vec{H}_0 = \vec{H} + \vec{H}_c$. Associado a este vetor há os planos de acoplamento $(h_0 - h, k_0 - k, l_0 - l)$, que são obtidos a partir da interação do feixe primário com o secundário.

Monitorando a intensidade do feixe primário com a rotação Φ em torno do vetor normal ao plano primário, pode se extrair um perfil de difração conhecida como varredura Renninger. Onde é possível analisar a interação entre os feixes primários e secundários que ocorrem através de uma troca de energia entre os planos de acoplamento que redirecionam a energia do feixe secundário para o primário, dando origem aos picos positivos (*Umweganregung*), ou então ao feixe primário para o secundário, originando os picos negativos (*Aufhenllung*), na varredura Renninger.

Devido a rotação Φ do monocristal, os pontos da rede recíproca tocarão a superfície esférica de Ewald duas vezes, a primeira no sentido de fora para dentro (entrada) e a segunda no sentido de dentro para fora (saída). Por esta razão, haverá espelhos de simetria na varredura Renninger. Um ponto da rede recíproca que esteja inicialmente na posição ϕ_0 toca a casca esférica de Ewald a priori na posição de entrada ϕ_{0-i} (*out-in*) e

posteriormente, na posição de saída $\phi_{i-o}(in-out)$. Sendo a distância angular desses dois pontos igual a 2β , a distância de cada ponto para o centro do espelho de simetria é β . como pode ser observado nas figuras 35, 36 e 37 dos resultados.

2.6.1 Indexação dos Picos de Difração em uma Varredura Renninger

A indexação dos picos de difração múltipla começou a ser estudada por Cole, em 1962, que criou um método computacional para encontrar as posições angulares dos picos das reflexões secundárias [16]. Para realizar a indexação, é preciso considerar um vetor ortogonal à superfície do cristal como referência. Analisando a esfera de Ewald é possível calcular a equação que indexa os picos de difração para um certo comprimento de onda λ , usando as projeções perpendiculares dos vetores \vec{K} e \vec{H} em relação ao vetor \vec{H}_0 .

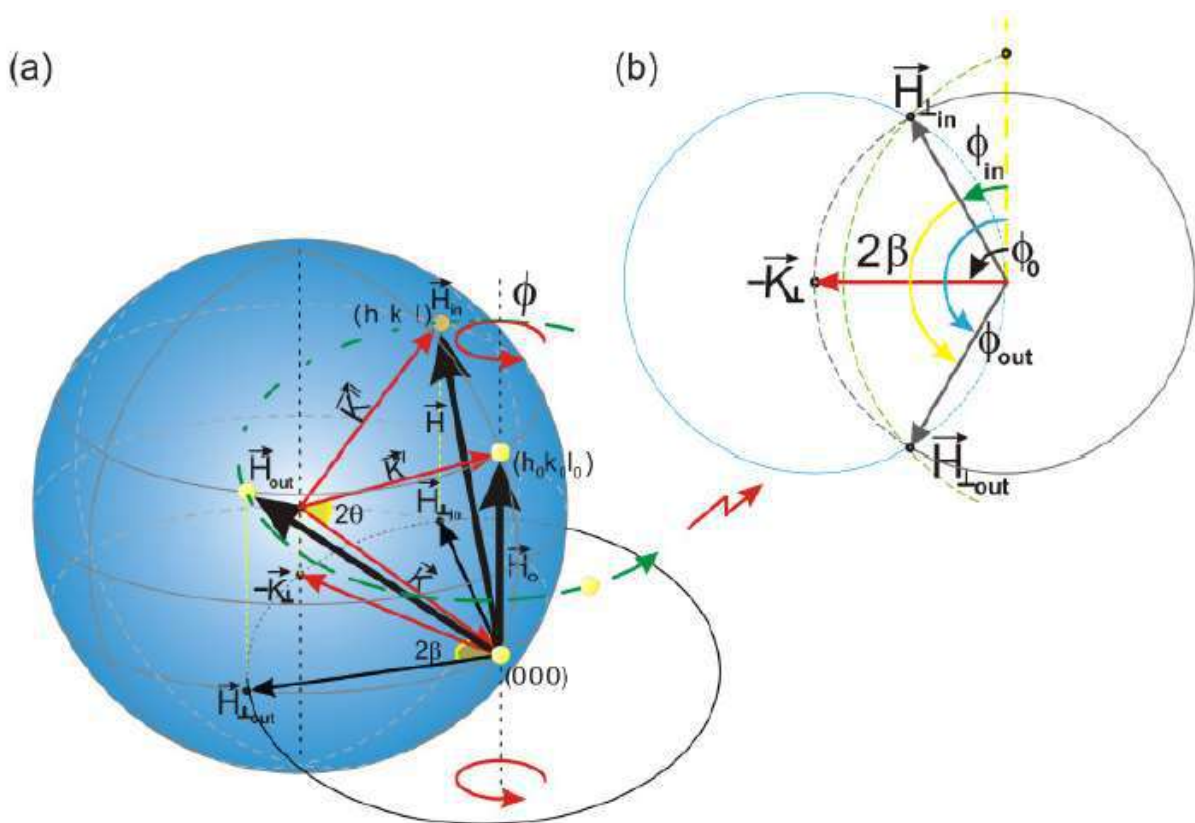


Figura 10: (10a) Difração Múltipla para Três Feixes; (10b) Projeções Perpendiculares dos Vetores \vec{K} e \vec{H} em relação a \vec{H}_0 .

Sendo o produto escalar entre os vetores \vec{K}_\perp e \vec{H}_\perp :

$$\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_\perp = -|\vec{H}_\perp||\vec{K}_\perp|\cos\beta, \quad (2)$$

onde o $\cos\beta$ é

$$\cos\beta = -\frac{\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_\perp}{|\vec{H}_\perp||\vec{K}_\perp|}. \quad (3)$$

Usando a equação (3), é possível indexar os picos de difração múltipla secundários e de acoplamento. Com base na figura acima, os vetores \vec{K}_\perp e \vec{H}_\perp podem ser escritos como:

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{H}_\parallel, \quad (4)$$

$$\vec{K}_\perp = \vec{K} - \vec{K}_\parallel, \quad (5)$$

em que \vec{K}_\parallel e \vec{H}_\parallel são respectivamente:

$$\vec{K}_\parallel = -\frac{\vec{H}_0}{2}, \quad (6)$$

$$\vec{H}_\parallel = \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2}\right) \vec{H}_0. \quad (7)$$

Substituindo (6) em (5) e (7) em (4), temos:

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2}\right) \vec{H}_0, \quad (8)$$

$$\vec{K}_\perp = \vec{K} + \frac{\vec{H}_0}{2}, \quad (9)$$

em que o módulo de (8) e (9) são respectivamente:

$$|\vec{H}_\perp| = \left[H^2 - \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{H_0^2}\right)^2 H_0^2 \right]^{\frac{1}{2}} \text{ e} \quad (10)$$

$$|\vec{K}_\perp| = \left[K^2 - \left(-\frac{\vec{H}_0}{2}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Logo, podemos substituir (8), (9), (10) e (11) em (3), que resultará em:

$$\cos\beta = -\frac{\left[\vec{H}-\left(\frac{\vec{H}\cdot\vec{H}_0}{H_0^2}\right)\vec{H}_0\right]\cdot\left[\vec{K}+\frac{\vec{H}_0}{2}\right]}{\left[H^2-\left(\frac{\vec{H}\cdot\vec{H}_0}{H_0^2}\right)^2\frac{H_0^2}{H_0^2}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[K^2-\left(-\frac{H_0}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (12)$$

Fazendo a devida manipulação matemática em (12), será obtido:

$$\cos\beta = \frac{\left[\vec{H}\cdot\vec{K}-\left(\frac{\vec{H}\cdot\vec{H}_0}{H_0^2}\right)\vec{H}_0\cdot\vec{K}\right]}{\left[H^2-\left(\frac{\vec{H}\cdot\vec{H}_0}{H_0^2}\right)^2\frac{H_0^2}{H_0^2}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[K^2-\frac{H_0^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (13)$$

Os produtos escalares no numerador são:

$$\vec{H}\cdot\vec{K} = -\frac{H^2}{2} \quad (14)$$

$$\vec{H}_0\cdot\vec{K} = -\frac{H^2}{2}. \quad (15)$$

Substituindo (14) e (15) em (13), resulta em:

$$\cos\beta = \frac{\left[-\frac{H^2}{2}+\left(\frac{\vec{H}\cdot\vec{H}_0}{H_0^2}\right)\frac{H^2}{2}\right]}{\left[H^2-\left(\frac{\vec{H}\cdot\vec{H}_0}{H_0^2}\right)^2\frac{H_0^2}{H_0^2}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[K^2-\frac{H_0^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (16)$$

sendo $\vec{K} = \frac{1}{\lambda}$, a equação (16) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\cos\beta = \frac{1}{2}\frac{\left[H^2-\vec{H}\cdot\vec{H}_0\right]}{\left[H^2-H_{\parallel}^2\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{1}{\lambda^2}-\frac{H_0^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (17)$$

Logo, a equação (17) fornece a posição dos picos de difração múltipla na varredura Renninger com β definido como:

$$\beta = \frac{\phi_{saída} - \phi_{entrada}}{2}, \quad (18)$$

com $\phi_{saída}$ e $\phi_{entrada}$ sendo os ângulos referentes à saída e a entrada respectivamente dos nós da rede recíproca na esfera de Ewald, dando a posição de cada pico. A eq. 17 pode ser escrita em uma forma geral para estruturas cristalinas do tipo cúbica, ortorrômbica e tetragonal em que os ângulos são $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Usando os vetores da rede recíproca na seguinte forma:

$$\vec{H} = \frac{h}{a} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{l}{c} \hat{c}, \quad (19)$$

$$\vec{H}_0 = \frac{h_0}{a} \hat{a} + \frac{k_0}{b} \hat{b} + \frac{l_0}{c} \hat{c}, \quad (20)$$

em que \hat{a} , \hat{b} e \hat{c} são vetores unitários na direção \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} respectivamente. Fazendo algumas operações com vetores da rede recíproca na eq. 17, a equação pode ser reescrita na forma:

$$\cos\beta = \frac{1}{2} \frac{\frac{h}{a^2}(h-h_0) + \frac{k}{b^2}(k-k_0) + \frac{l}{c^2}(l-l_0)}{\left[\left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] - \frac{\left[\frac{hh_0}{a^2} + \frac{kk_0}{b^2} + \frac{ll_0}{c^2} \right]^2}{\left[\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{k_0^2}{b^2} + \frac{l_0^2}{c^2} \right]} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{4} \left(\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{k_0^2}{b^2} + \frac{l_0^2}{c^2} \right) \right]^{1/2}}. \quad (21)$$

A eq. 21 pode ser usada para o cálculo dos parâmetros de rede dos cristais de L-Asparagina monohidratada pura e dopada, em conjunto com as medidas de difração múltipla.

2.6.2 Influência da Fase em Cristalografia

As mudanças que ocorrem na estrutura de um cristal estão diretamente ligadas às alterações de propriedades físicas. Uma forma de analisar a estrutura dos cristais é usando a difração múltipla de raios X, que pode fornecer informações tridimensionais sobre a rede cristalina. Podendo também, identificar pequenas mudanças das estruturas cristalinas devido à alta resolução da técnica. Nas últimas décadas, o uso da difração múltipla de raios-X tem sido consideravelmente explorada para a obtenção de informações sobre a fase do tripleto de um pico de difração formado por três feixes com o intuito de

estabelecer uma solução física para o problema da fase em cristalografia. Em um experimento de difração convencional, as fases dos fatores de estrutura de cada reflexão não são obtidas. Caracterizando o problema da fase em cristalografia [18].

A medida da fase das reflexões em cristalografia vem sendo estudada e trabalhos vão sendo desenvolvidos para o cálculo da fase do tripleto [19,20,43], onde cristais são postos para oscilarem, além de serem rotacionados, possibilitando a coleta de muitas reflexões do tipo três feixes que são mais indicadas para o cálculo das fases por terem informações da estrutura [21].

Os picos de difração múltipla podem apresentar algumas vezes perfis assimétricos. Mudanças nas posições atômicas representam mudanças nas fases dos fatores de estrutura que podem causar alterações nos perfis dos picos [22].

Para o cálculo da fase é necessário encontrar primeiramente os fatores de espalhamento atômico para cada átomo da célula unitária para posteriormente calcular o fato de estrutura. Usando algumas reflexões é possível calcular a fase com a equação (51). A fase do tripleto é $\Delta = \Delta_s + \Delta_A - \Delta_p$, sendo Δ_s a fase da secundária, Δ_A é a fase do acoplamento e Δ_p é a fase da primária.

2.6.3 Cálculo do Fator de espalhamento atômico

Quando um feixe de raios X incide em um cristal, o feixe é espalhado pelos elétrons, conseqüentemente, quanto maior for o número de elétrons nos átomos, maior será o espalhamento. O fator de espalhamento atômico indica quanto um átomo pode espalhar uma radiação incidente, em uma determinada direção. A expressão que representa o fator de espalhamento é composta pela soma de três valores, dois reais e um complexo [23]. Como pode ser visto a seguir:

$$f_j = f_{0j} + f' + f'' \quad (22)$$

onde f_0 é um valor tabelado para cada átomo, podendo ser obtido a partir da integral,

$$f_0 = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \rho(\vec{r}) r \sin(kr) dr \quad (23)$$

Em que $\rho(\vec{r})$ é a densidade de elétrons de um átomo, \mathbf{k} é o módulo do vetor recíproco e r é o módulo da posição do elétron em relação ao núcleo. Para fazer o cálculo para o átomo de hidrogênio é necessário a função de onda dada por:

$$\psi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}, \quad (24)$$

sendo a_B o raio de Bohr para o átomo de hidrogênio. A densidade de elétrons fica então:

$$\rho(\vec{r}) = |\psi_H|^2, \quad (25)$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{e^{-\frac{2r}{a_B}}}{\pi a_B^3}. \quad (26)$$

Substituindo então (26) na integral (23), obtém-se:

$$f_{0H} = \frac{4}{ka_B^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_B}} r \sin(kr) dr. \quad (27)$$

Fazendo algumas integrações por partes, o resultado obtido para f_{0H} será:

$$f_{0H} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{ka_B}{2}\right)^2\right]^2}, \quad (28)$$

substituindo $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ em (28), a equação é reescrita na forma

$$f_{0H} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_B \sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2}. \quad (29)$$

De acordo com (29), f_0 é uma função que depende da relação entre o ângulo de incidência e o comprimento de onda da radiação incidente. Pela lei de Bragg, $\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2d_{hkl}}$ com d_{hkl} sendo a distância entre os planos cristalinos, (29) pode ser escrita da seguinte forma [23]:

$$f_{0H} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\pi a_B}{d_{hkl}}\right)^2\right]^2}. \quad (30)$$

De acordo com (30), o fator de espalhamento também pode ser expresso em função da distância entre os planos cristalinos, possuindo um valor constante para cada plano (h,k,l) de espalhamento [24]. Para um feixe de raios X com um ângulo de incidência igual a zero, os valores de (h,k,l) são iguais a (0,0,0), logo o fator de espalhamento é o próprio número atômico, como pode ser visto abaixo.

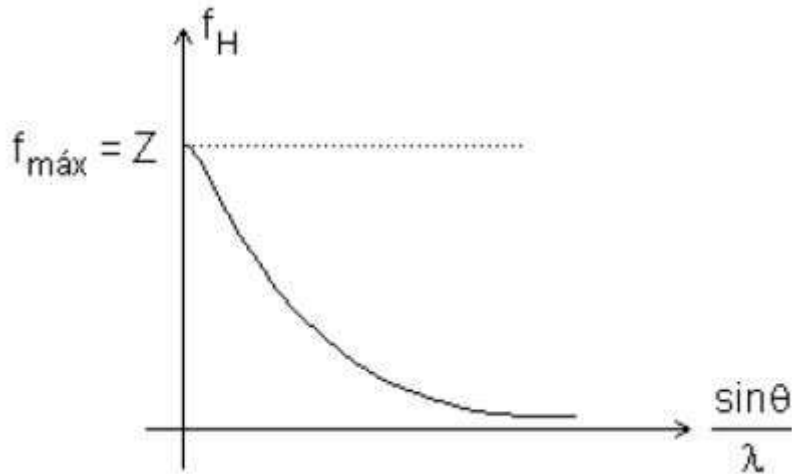


Figura 11: Fator de Espalhamento do Hidrogênio em Função de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [24].

Os outros dois valores f' e f'' levam em consideração o efeito de dispersão anômala que é quando o comprimento de onda λ se encontra na região de absorção dos átomos da rede cristalina, podendo ser calculado pela razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo $E(t)$ e a amplitude de uma onda espalhada por um elétron livre $E'(t)$. Para encontrarmos as amplitudes, é preciso resolver a equação diferencial abaixo.

$$m \frac{d^2 x_j}{dt^2} + m k_j \frac{dx_j}{dt} + m \omega_j^2 x_j = -e E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)} . \quad (31)$$

Com m sendo a massa do elétron, e é a carga, $m \omega_j^2 x_j$ uma força de ligação, $m k_j \frac{dx_j}{dt}$ é o amortecimento, ω_j é a frequência natural de vibração do j -ésimo elétron, \vec{S}_0 é o vetor de onda da radiação incidente e $E_0 e^{i\omega t}$ é um campo elétrico alternado. Considerando a seguinte solução tentativa para (31).

$$x_0(t) = x_{0j} e^{-i(\omega t + 2\pi \vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)} , \quad (32)$$

onde as derivadas $\dot{x}_j(t)$ e $\ddot{x}_j(t)$ são respectivamente:

$$\dot{x}_j(t) = x_{0j}(-i\omega)e^{-i(\omega t + 2\pi\vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)}, \quad (33)$$

$$\ddot{x}_j(t) = -x_{0j}\omega^2 e^{-i(\omega t + 2\pi\vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)}. \quad (34)$$

Substituindo (33) e (34) em (31), é obtido o seguinte resultado:

$$x_{0j} = -\frac{e}{m} \frac{E_0}{(\omega_j^2 - k_j i \omega - \omega^2)}, \quad (35)$$

que substituindo em (32), a equação é reescrita na forma:

$$x_{0j} = -\frac{e}{m} \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi\vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{(\omega_j^2 - \omega^2 - k_j i \omega)}. \quad (36)$$

Com esse resultado, o campo elétrico produzido a uma distância \mathbf{R} é:

$$E(t) = \frac{\omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} e x(t), \quad (37)$$

sendo a velocidade da luz representada por \mathbf{c} , a carga do elétron é \mathbf{e} , ϵ_0 é a permissividade elétrica e $\mathbf{ex}(t) = \boldsymbol{\alpha}(t)$ é a polarização elétrica. Sendo a outra forma de escrever a polarização:

$$\alpha_j(t) = -\frac{e^2}{m} \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi\vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{(\omega_j^2 - \omega^2 - k_j i \omega)}. \quad (38)$$

O Campo elétrico será dado então, por:

$$E(t) = -\frac{\omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{e^2}{m} \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi\vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{(\omega_j^2 - \omega^2 - k_j i \omega)}. \quad (39)$$

Em que o \mathbf{t} é o tempo de retardo ($\mathbf{t}' + \mathbf{R}/\mathbf{c}$). Para o elétron livre deve ser satisfeita a condição de $\mathbf{k}_j = \mathbf{0}$ e $\omega_j = \mathbf{0}$, deixando a equação (38) na forma:

$$E'(t) = \frac{E_0 e^{-i(\omega t + 2\pi\vec{S}_0 \cdot \vec{r}_j)}}{4\pi\epsilon_0 c^2 R} \frac{e^2}{m}. \quad (40)$$

Portanto, a razão entre (39) e (40) resulta no fator de espalhamento atômico que tem a forma:

$$f_{ej} = -\frac{\omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2 - ik_j\omega)}, \quad (41)$$

onde é possível reescrever da seguinte maneira:

$$f_{ej} = \left[\frac{\omega^2 + (-\omega_j^2 + ik_j\omega) - (-\omega_j^2 + ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 - ik_j\omega)} \right],$$

$$f_{ej} = \frac{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)} + \frac{(\omega_j^2 - ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)},$$

$$f_{ej} = 1 + \frac{(\omega_j^2 - ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)}.$$

Sendo o amortecimento k_j muito menor que a frequência natural ω_j , ele pode ser desconsiderado, logo a equação acima pode ser reescrita na forma:

$$f_{ej} = 1 + \frac{\omega_j^2}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)}. \quad (42)$$

Fazendo a seguinte operação na eq. 42,

$$f_{ej} = 1 + \frac{\omega_j^2}{(\omega^2 - \omega_j^2 + ik_j\omega)} \frac{(\omega^2 - \omega_j^2 - ik_j\omega)}{(\omega^2 - \omega_j^2 - ik_j\omega)},$$

considerando a seguinte propriedade $(a + ib) + (a - ib) = (a^2 + b^2)$ e aplicando na expressão acima, é obtida a seguinte equação:

$$f_{ej} = 1 + \frac{\omega_j^2(\omega^2 - \omega_j^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2) + k_j^2\omega^2} - i \frac{k_j\omega^2\omega_j}{(\omega^2 - \omega_j^2) + k_j^2\omega^2}, \quad (43)$$

Onde é observado que há uma parcela real e outra parcela imaginária. Chamando de,

$$f'_{ej} = \frac{\omega_j^2(\omega^2 - \omega_j^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2) + k_j^2\omega^2} \text{ e}$$

$$f_{ej}'' = \frac{k_j \omega^2 \omega_j}{(\omega^2 - \omega_j^2) + k_j^2 \omega^2}.$$

A eq. 43 pode ser reescrita na forma:

$$f_{ej} = 1 + f_{ej}' + i f_{ej}'', \quad (44)$$

Contudo, devido a temperatura o fator de espalhamento atômico pode sofrer alterações, ou seja, a vibração das partículas afeta diretamente as reflexões, diminuindo o espalhamento de cada átomo. Devido a isso, a expressão que faz a correção do fator de espalhamento atômico para cada sítio atômico é dada por [24]

$$e^{-B \frac{\sin \theta}{\lambda^2}}.$$

Essa expressão é o fator de Debye-Waller, em que θ é o ângulo de espalhamento, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e B é o fator de vibração térmica que depende da média do quadrado da amplitude de vibração atômica $\langle u^2 \rangle$, expressa por:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle.$$

2.6.4 Fator de Estrutura

O fator de estrutura é de grande importância para a obtenção de informações sobre a rede cristalina, do qual influencia em suas propriedades, como por exemplo, o espalhamento de raios X. O fator de estrutura pode ser calculado da seguinte forma [25]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda} \right)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (45)$$

em que $f_j = f_0 + f' + i f''$ é o fator de espalhamento atômico. O fator de estrutura comumente é um número complexo com amplitude e fase, da seguinte maneira:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\Delta_{hkl}}. \quad (46)$$

Em que pode ser feito:

$$F_{hkl} = A + iB. \quad (47)$$

Com **A** e **B** expressos nas seguintes formas:

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^n e^{-B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} [(f_{0j} + f_j') \cos \Delta - f_j'' \sin \Delta], \quad (48)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^n e^{-B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)} [f_j'' \cos \Delta + (f_{0j} + f_j') \sin \Delta]. \quad (49)$$

De modo que poderemos obter o módulo do fator de estrutura (equação 50) cujo quadrado é proporcional a amplitude da onda espalhada na direção do vetor de espalhamento e a fase associada ao fator de estrutura (equação 51).

$$F_{hkl} = \sqrt{A^2 + B^2} \quad e \quad (50)$$

$$\Delta_{hkl} = \arctg \frac{B}{A}. \quad (51)$$

2.6.5 Intensidade dos Picos de Difração

Para encontrar a intensidade dos picos de difração é necessário considerar a composição química do material, estrutura cristalina, geometria do equipamento, comprimento de onda da radiação e os efeitos térmicos. A expressão que leva em consideração esses fatores é dada por:

$$I_{hkl} = \frac{I_0 e^4 \lambda^3}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{m_{hkl}}{2V^2} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} L P_{hkl}. \quad (52)$$

Substituindo os valores correspondentes na eq. 52,

$$I_{hkl} = \frac{I_0 e^4 \lambda^3}{32 \pi r m_e^2 c^4} \frac{m_{hkl}}{2V^2} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right). \quad (53)$$

Em que I_0 é a intensidade da radiação incidente, e e m_e são a carga e a massa do elétron respectivamente, r é o raio do difratômetro, λ é o comprimento de onda do feixe

incidente, c é a velocidade da luz, V é o volume da célula unitária, F_{hkl} é o fator de estrutura da amostra, m_{hkl} indica o fator de multiplicidade que fornece o número de planos (hkl) equivalentes que possuem picos em um mesmo valor de 2θ , LP_{hkl} é o fator de Lorentz e o fator de polarização de cada plano, dando as características geométricas da medida, em que a posição dos picos do perfil de difração é 2θ [26].

Com a equação (52), é possível calcular experimentalmente o quadrado do módulo do fator de estrutura $|F_{hkl}|^2$. No entanto, perde-se a informação referente a fase do fator de estrutura, que é onde estão as coordenadas fracionais dos átomos na célula unitária.

3 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

O síncrotron é uma fonte de luz que pode ser usada para obter informações sobre propriedades da estrutura química de materiais a nível molecular. A produção utiliza eletroímãs com considerável campos magnéticos e ondas de rádio frequências para acelerar elétrons a velocidades próximas a da luz dentro de um anel de armazenamento.

Localizado na cidade de Campinas-SP, está o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), formado por um acelerador subterrâneo (Linac) com comprimento de 18 metros, de onde são retirados os elétrons de uma placa metálica utilizando radiofrequência. Em seguida, as partículas são impulsionadas retilineamente por um tubo de vácuo até atingirem uma energia de 120 MeV. O feixe de elétrons, é então, direcionado a um segundo acelerador denominado Síncrotron ou Booster, este acelerador intermediário tem 33 metros de circunferência e nele o feixe pode atingir uma energia de 500 MeV. Alcançando essa energia, o feixe é inserido no acelerador principal que possui uma circunferência de 93 metros e um dipolo magnético de 1,67 T, onde o feixe pode atingir uma energia de 1,37 GeV [27].

O acelerador principal (anel de armazenamento) é um polígono, feito de seções retas em ângulos em conjunto com imãs. Como o elétron passa por cada imã, ele perde energia sob a forma de luz altamente focalizada e muito brilhante. Nessa radiação há diferentes frequências desde infravermelho a raios X, que são canalizadas para fora da parede do anel de armazenamento, indo para as estações experimentais (linhas de luz), onde são escolhidos os comprimentos de onda para analisar as amostras.

Essa ferramenta pode ser usada para obter informações e analisar vários processos, como biológicos, físicos, químicos e geológicos. As informações podem ser usadas para produção de fármacos, examinar estruturas de superfície, desenvolver óleos para motores, fabricação de chips mais eficientes, desenvolver novos materiais para implantes médicos mais seguros e ajudar com a limpeza de resíduos de mineração [27].

As linhas do usuário, ramificação do anel de confinamento, são compostas por uma instrumentação complexa que transporta a radiação até as amostras e detecta os feixes produzidos por uma fonte de radiação, podendo o feixe ser causado pela deflexão das partículas devido a ação de um campo magnético ou por um dispositivo de inserção instalado no interior do anel de armazenamento. Cada linha de luz é especializada em um conjunto de técnicas, otimizado para campos específicos de pesquisa.

O LNLS tem atualmente 15 linhas de luz em operação para sua comunidade de usuários, o intervalo de energia abrangido vai de alguns elétron volts até dezenas de quilo elétron volts. Metade das suas linhas de luz são, principalmente, para estudos sobre a estrutura dos materiais, ou seja, como seus átomos e moléculas se arranjam no espaço. As linhas de luz são organizadas em três grupos: difração de raios X (linhas XRD1, XRD2 e XPD), cristalografia de macromoléculas (linhas MX1 e MX2) e espalhamento de raios X a baixos ângulos (linhas SAXS 1 e SAXS 2).

A outra metade das linhas de luz são utilizadas, principalmente, à espectroscopia de materiais, ou seja, a forma como seus elétrons reagem sob a ação de ondas eletromagnéticas. Existem dois grupos nesta categoria de linhas de luz: absorção de raios X e espectroscopia de fluorescência (linhas de luz XRF, XAFS1, XAFS2 e DXAS) e *soft X ray spectroscopy*.

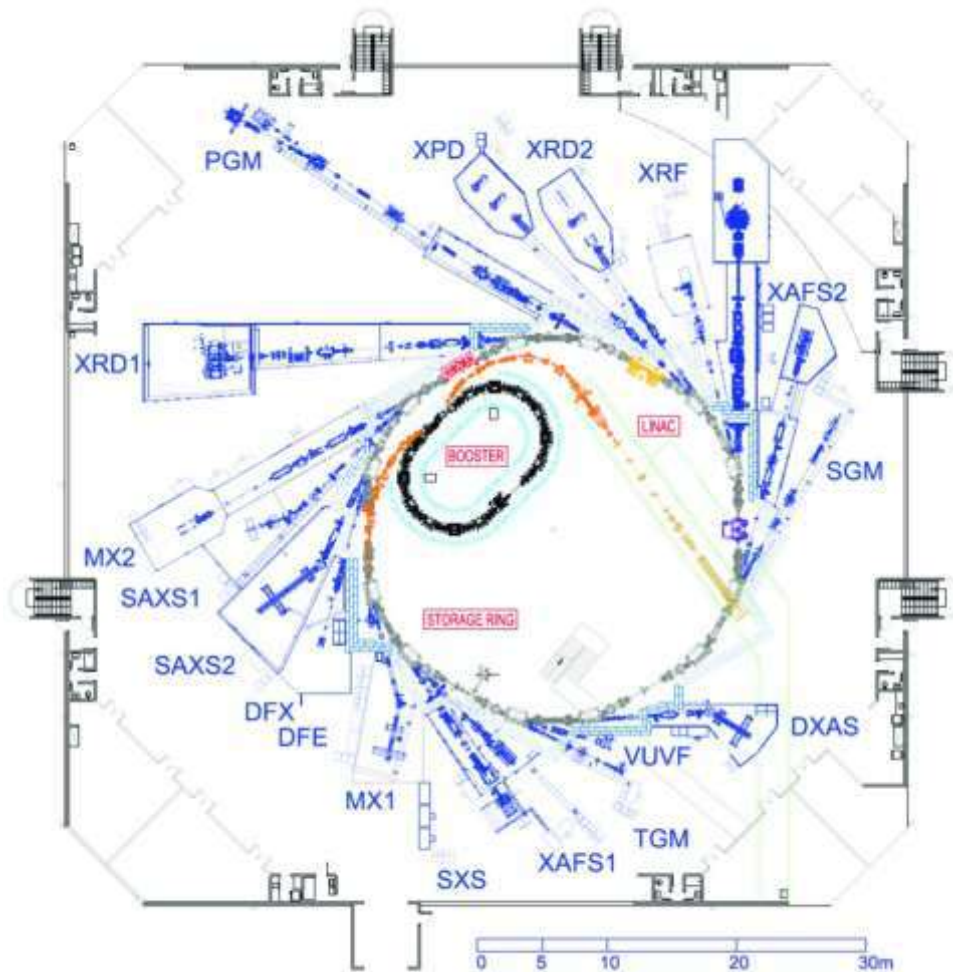


Figura 12: Layout das linhas de luz no anel de armazenamento do LNLS [27].

O componente central das linhas de luz é o seu monocromador, que é um dispositivo que filtra a radiação síncrotron, permitindo a passagem de feixes monocromáticos.

O LNLS, tem três linhas de luz dedicadas à difração de raios X: XRD1, XRD2 e XRD. As técnicas de difração de raios X são especialmente úteis para a obtenção de informações estruturais de materiais cristalinos. Um grande número de experimento pode ser realizado nas linhas de luz de difração, devido à alta intensidade da fonte síncrotron, o alto grau de polarização, a possibilidade de escolher entre energias que variam de 6 até 12 KeV, como também, as diversas configurações experimentais disponíveis. A linha XPD é usada principalmente para experimentos com amostras de policristais, enquanto que as

linhas XRD1 e XRD2 são utilizadas para o estudo de amostras policristalinas e monocristalinas, filmes finos, multicamadas, poços quânticos e pontos quânticos, etc.

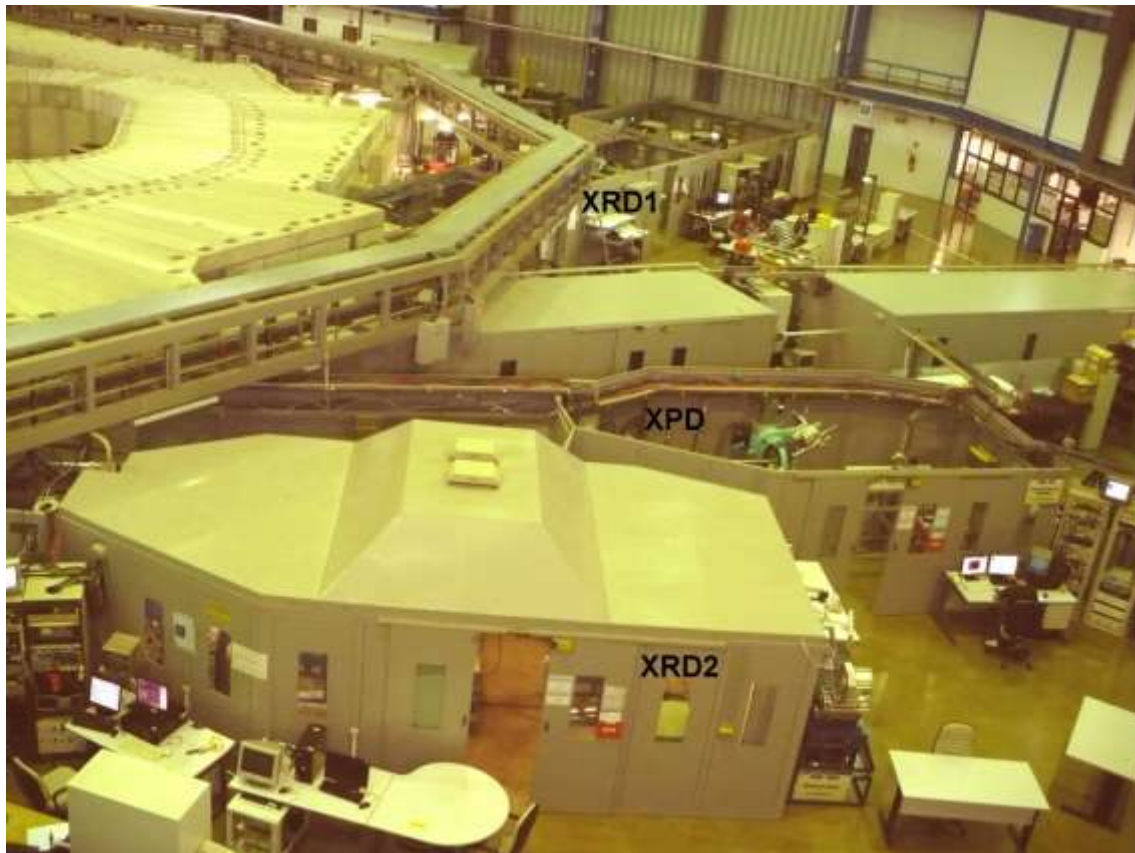


Figura 13: Linhas de luz de difração de raios X no LNLS [27].

4. Método Rietveld

Na década de 60, foi desenvolvido um método de refinamento computacional pelo físico holandês Hugo M. Rietveld e este método ficou conhecido como refinamento Rietveld[26] e é usado para analisar os dados coletados sobre a estrutura de materiais policristalinos através dos padrões de difração de raios X convencional, difração de raios X com radiação síncrotron ou difração de nêutrons. Este método de refinamento consiste em uma comparação entre o padrão de difração obtido experimentalmente e o padrão de difração calculado, resultando em informações precisas sobre a estrutura de um dado material[28].

Existem alguns programas como DBWS, GSAS e o Fullprof que fazem esse refinamento. Eles estão baseados na minimização por mínimos quadrados. Nesse processo haverá uma variação nos parâmetros estruturais da amostra para que a soma do quadrado da diferença

entre a intensidade calculada e a intensidade observada venha atingir um valor mínimo [33,34], fazendo com que a função S_y , referente a soma dos pontos do padrão, seja minimizada. A equação S_y é dada por:

$$S_y = \sum_j w_j (y_{0j} - y_{ci})^2, \quad (54)$$

onde y_{0j} é a intensidade do j-ésimo ponto observada experimentalmente, y_{ci} é a intensidade calculada no j-ésimo ponto e $w_j=1/y_{0j}$. Para analisar os resultados do refinamento, é necessário observar os indicadores estatísticos de convergência que fornecem informação sobre a confiabilidade do refinamento, os chamados fatores R de confiança. Esses fatores determinam se os parâmetros refinados estão convergindo para os valores mínimos. Entre esses valores, tem-se o fator R_{Bragg} , que avalia a qualidade da estrutura cristalina do modelo refinado, a expressão é dada por:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{0i} - I_{ci}|}{\sum_i I_{0i}}, \quad (55)$$

em que I_{0i} e I_{ci} são as intensidades experimentais observadas e calculadas respectivamente para determinada amostra. Outro fator, é o R_{wp} que mostra a convergência do refinamento para valores pequenos, refletindo a eficiência do refinamento[29]. Onde R_{wp} é dado por:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{0j} - y_j)^2}{\sum_j y_{0i}} \right)^{1/2}, \quad (56)$$

Mais um fator que há, é o R_{exp} que fornece o valor mínimo que pode ser alcançado em um refinamento, ou seja, mostra o valor limite que R_{wp} pode alcançar através do perfil do padrão de difração e condições de medida. Com ele é possível obter o GOF (goodness of fit), que é a razão entre R_{wp} e R_{exp} , devendo apresentar valores próximos de 1 para um bom refinamento. Contudo, os refinamentos com esta razão abaixo de 5 já podem ser considerados satisfatórios. R_{exp} pode ser obtido por:

$$R_{exp} = 100 \left(\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2}, \quad (57)$$

em que **n** é o número de observações e **p** é o número de parâmetros refinados.

5. Crescimento de Cristais

Cristal é um sólido poliédrico limitado por faces planas, formado por um arranjo interno ordenado de átomos ou moléculas. Um cristal ideal é uma repetição nas três dimensões de uma estrutura denominada de cela ou célula unitária, que para determinado material, em condições especificadas de pressão e temperatura, terá o mesmo tamanho, o mesmo número de átomos em um certo tipo de arranjo que podem ser como os que seguem abaixo.

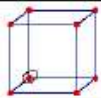
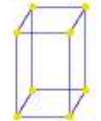
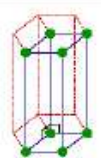
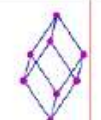
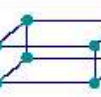
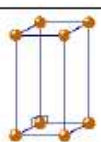

| Sistema Cristalino | Geometria da célula unitária | Parâmetros da célula | Elementos de simetria |
|--------------------|---|--|--------------------------------------|
| Cúbico |  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$ | 4 eixos simetria 3 |
| Tetragonal |  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$ | 1 eixo simetria 4 (ou $\bar{4}$) |
| Hexagonal |  | $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$ | 1 eixo simetria 6 (ou $\bar{6}$) |
| Trigonal |  | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | 1 eixo simetria 3 (ou $\bar{3}$) |
| Ortorrômbico |  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ | 3 eixos simetria 2 |
| Monoclínico |  | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$ | 1 eixo simetria 2 (ou $\bar{2}$) |
| Triclínico |  | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$ | Sem eixo de simetria |

Figura 14: Sistemas cristalinos com suas respectivas células unitárias, parâmetros de rede e simetrias.

O processo de crescimento de cristais é dinâmico e envolve uma troca recíproca de átomos, ou moléculas, ou íons entre a fase cristalina e a fase de origem. Esse processo passa, no mínimo, por dois outros processos: a difusão das moléculas para a superfície de crescimento e sua entrada na rede cristalina. Sendo que, na fase em que está em equilíbrio termodinâmico a troca é zero, portanto, para haver o crescimento deve ocorrer uma perturbação controlada. Essa perturbação deve ser no mínimo em uma variável termodinâmica, como por exemplo, pressão, temperatura ou concentração. Chegando nessa fase instável, o sistema poderá trocar energia com a “vizinhança” para compensar a diminuição de entropia devido ao ordenamento das unidades de crescimento no cristal, com a emissão de calor de cristalização [30].

5.1 Cristalização

A nucleação é o processo que conduz à formação de uma fase estável e uma fase instável, que se denomina “fase mãe”. Neste trabalho a fase instável é a solução de L-Asparagina monohidratada e a fase estável são os sólidos cristalinos. Existem dois tipos de nucleação, a nucleação homogênea que ocorre quando o aglomerado está livre de contato com qualquer superfície e a nucleação heterogênea é quando há superfícies em contato com a aglomeração de espécies atômicas.

Haverá o aparecimento de nucleações, quando houver variações dos parâmetros termodinâmicos em uma fase mãe, originando aglomerados moleculares, ou de átomos ou íons. Imagina-se que este processo ocorra em uma solução perfeitamente livre de superfícies sólidas e a probabilidade de evolução dessa nucleação evoluir para uma fase estável depende da mudança de energia livre do sistema solução núcleo. O aparecimento de uma nova fase é causado pela variação energética

$$\Delta E = \Delta E_s + \Delta E_v , \quad (58)$$

onde, ΔE_s é a variação de energia livre da superfície, sendo sempre maior que zero. E ΔE_v representa a variação de energia livre devido ao volume da nova fase, sendo sempre menor que zero. Assim, a variação de energia livre de superfície dependerá apenas do raio do núcleo r e da tensão superficial γ , logo

$$\Delta E_s(r) = \beta_1 \gamma r^2 , \quad (59)$$

em que β_1 é um fator geométrico de correção. Sendo também a variação de energia livre de volume, a diferença entre os potenciais químicos das fases sólida e líquida (fase mãe),

$$\Delta E_v = \Delta\mu\Delta n, \quad (60)$$

onde Δn o número de moles da nucleação.

Considerando a nucleação esférica, temos que $\beta_1 = 4\pi$, ficando a eq. 59:

$$\Delta E_s(r) = 4\pi\gamma r^2. \quad (61)$$

Tem-se também Δn dado em função de r e do volume molar v_m , que ficará,

$$\Delta n = \frac{4\pi r^3}{3v_m}. \quad (62)$$

Substituindo (60), (61) e (62) em (58), é obtido a variação de energia livre do sistema.

$$\Delta E_{(r)} = 4\pi\gamma r^2 - \frac{4\pi\Delta\mu}{3v_m} r^3. \quad (63)$$

Considerando que $\Delta\mu$ para nucleações de sólidos em soluções líquidas é dada por,

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{C}{C_e} \right), \quad (64)$$

em que R é a constante dos gases, T é a temperatura, C é a concentração da solução e C_e é a concentração de equilíbrio. A seguir, é mostrada a variação da energia livre total em função do raio da nucleação, a variação da energia de superfície e a variação da energia livre de volume.

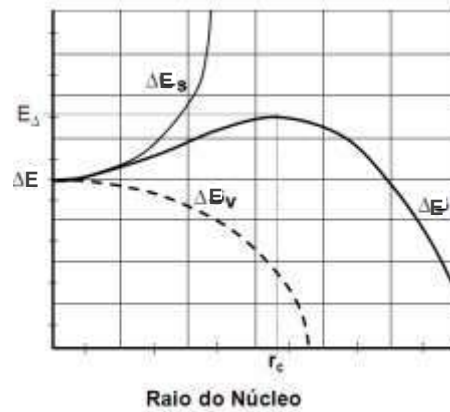


Figura 15: Variação da Energia Livre em Função do Raio da Nucleação.

A figura acima retrata a energia livre em que ela tem um ponto máximo para $r = r_c$, em que r_c é o raio crítico e equivale ao volume crítico. Sendo assim, a nucleação se tornará estável e terá uma maior probabilidade de desenvolvimento, formando um cristal. Abaixo de r_c , poderá ocorrer a dissolução da nucleação. Derivando a eq. 63 e igualando a zero, é possível calcular o raio crítico [24],

$$r_c = \frac{2\gamma v_m}{RT \ln\left(\frac{C}{C_e}\right)}. \quad (65)$$

Considerando que

$$\ln(1 + \sigma) \approx \sigma.$$

E definindo,

$$\frac{C}{C_e} = 1 + \sigma.$$

Então,

$$\sigma = \frac{C}{C_e} - 1 = \frac{C - C_e}{C_e}.$$

Portanto, a supersaturação relativa será dada por:

$$\sigma = \frac{C - C_e}{C_e}. \quad (66)$$

Substituindo (66) em (65) e substituindo então em (63), é encontrado:

$$\Delta E_{r_c} = \frac{16\pi\gamma^3 v_m}{3R^2 T^2 \sigma^2}, \quad (67)$$

que é a energia de ativação do processo de crescimento da nucleação. Logo, conclui-se, que essa energia é inversamente proporcional à supersaturação, sendo assim, quanto maior for a supersaturação, menor será a energia de ativação, facilitando o surgimento de nucleações.

Na maioria dos casos, ocorre a nucleação na forma heterogênea, onde há a formação de uma nova fase em condições de laboratório, tendo a presença de superfícies sólidas na solução (impurezas, parede do recipiente). Nessas condições, a energia de ativação da nucleação heterogênea será menor que a nucleação homogênea [24].

5.2 Crescimento por Evaporação Lenta

A solubilidade é um importante parâmetro a ser levado em conta, sendo que uma grande quantidade de substâncias têm o coeficiente de temperatura da solubilidade positivo, ou seja, aumentando a temperatura, também há uma elevação da solubilidade. Esse é um comportamento que se aplica a L-Asparagina monohidratada. A seguir há uma ilustração de uma típica curva de solubilidade positiva.

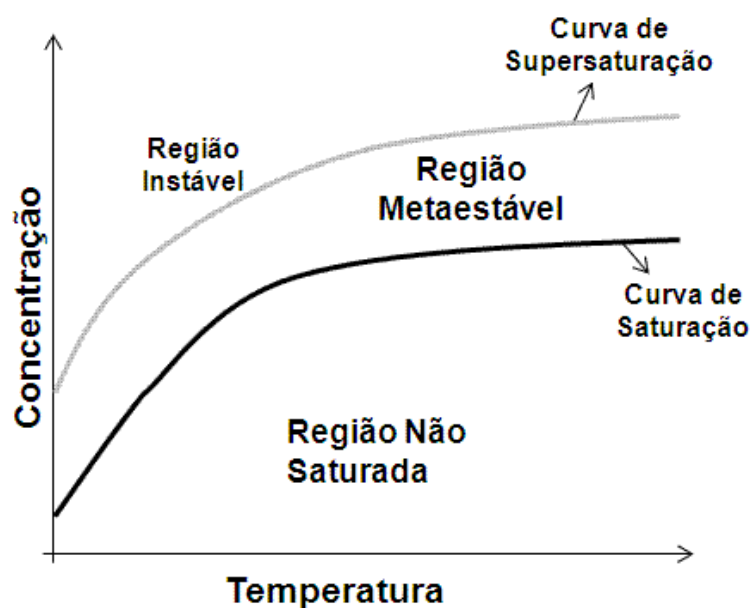


Figura 16: Solubilidade tipicamente de uma substância com coeficiente de temperatura de solubilidade positivo.

Na figura acima, há uma divisão entre uma região saturada e outra região supersaturada. Na curva de saturação, há uma solução saturada com fases sólida e líquida, podendo haver equilíbrio por um tempo indeterminado. No entanto, na região não saturada só há uma fase líquida e se for adicionada uma semente, por exemplo, esta fase sólida irá dissolver, pois há uma carência de soluto.

Contudo, a região supersaturada é onde haverá cristalização, subdividindo-se em instável e metaestável. A região metaestável é ideal para ocorrer a cristalização de bons cristais. A linha mais clara, é a curva de supersaturação, linha que indica o final da região metaestável. O intervalo entre as duas curvas é definido como a região em que há o início de cristalizações com uma máxima concentração [24].

Portanto, sendo a solução mantida no intervalo metaestável, haverá uma maior probabilidade do crescimento de bons cristais, variando apenas a temperatura da solução e a concentração de soluto. No presente trabalho, foi utilizado apenas o método de evaporação lenta do solvente, em que o solvente evapora lentamente e a temperatura é mantida constante, fazendo com que ocorra as cristalizações. Este é um método simples e eficiente para a obtenção de cristais de boa qualidade.

5.3 Cristais de L-Asparagina Monohidratado

O aminoácido L-Asparagina é não essencial, ou seja, o organismo não o sintetiza. Esse aminoácido proteico tem por fórmula química $C_4H_8N_2O_3$. Neste trabalho, foi utilizado a L-asparagina monohidratada, então, há uma molécula de água ligada à sua estrutura. Esse composto pertence ao grupo polar não carregado com dois carbonos não simétricos. Seus cristais são do grupo espacial $P2_12_12_1$, ortorrômbico, com quatro moléculas por célula unitária com parâmetros de rede $a=5,580\text{Å}$, $b=9,743\text{Å}$, $c=11,706\text{Å}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [24].

Com molécula do tipo “zwitterions” (forma dipolar), é ligado por sete pontes de hidrogênio diferentes, que dá origem a uma rede tridimensional.

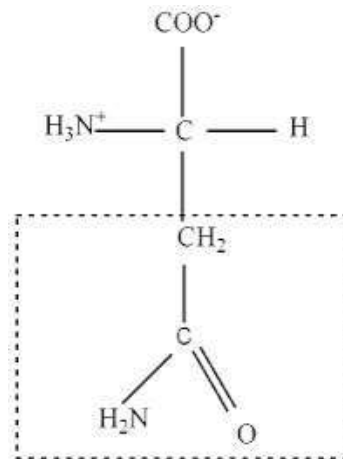


Figura 17 : Forma Molecular de LAM.

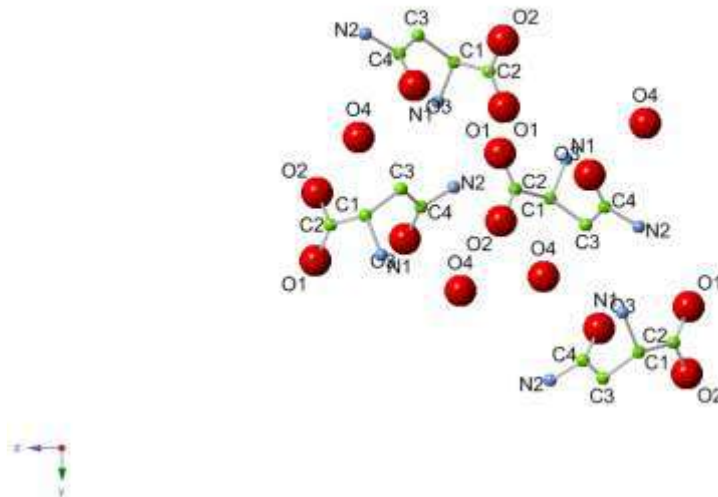


Figura 18 : Moléculas na célula unitária.

J.B.Danlton e C.L.A. Schmidt desenvolveram a solubilidade de aminoácidos em água que é dada por:

$$\log S = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 \quad , \quad (68)$$

em que $a_1 = 0,9289$, $b_1 = 2,311 \times 10^{-2}$, $c_1 = -4,981 \times 10^{-5}$ e T é a temperatura. De acordo com os dados, pode se obter a curva solubilidade x temperatura, que é mostrada a seguir:

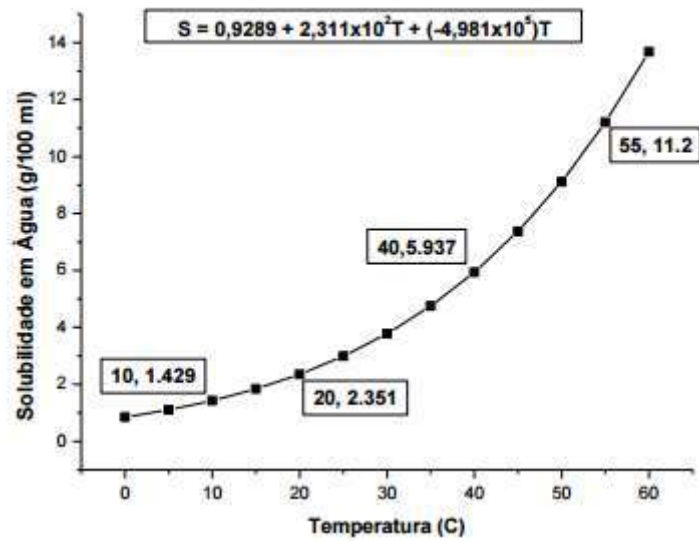


Figura 19: Solubilidade x Temperatura Para LAM.

6. Procedimentos Experimentais

6.1 Crescimento dos Cristais

Para o crescimento da L-Asparagina monohidratada pura, primeiramente foi feito um procedimento no sentido de confirmar a validade da curva de solubilidade encontrada na literatura. Em 100 ml de água destilada, foi adicionado 2,970g de reagente. Em seguida a solução foi colocada em um agitador magnético com a temperatura mantida a 24°C. A temperatura da solução foi elevada gradativamente, em intervalos de 0,5°C, até 26,5°C, onde o soluto foi completamente dissolvido. Após a obtenção de uma solução homogênea, foi adicionado 20% da massa inicial, mantendo-se o controle da temperatura, esta foi sendo elevada, novamente, em intervalos aproximadamente de 0,5°C até que houvesse uma total dissolução do soluto, mais uma vez, isso foi obtido a uma temperatura de 34°C. Esse processo foi sendo repetido, obtendo-se os dados apresentados a seguir:

Tabela 1: Massa de LAM e a Temperatura de Dissolução do Reagente.

| m(g) | T(°C) |
|---------|-------|
| 2,97043 | 26,5 |
| 3,56257 | 34 |
| 4,15465 | 37 |
| 4,74955 | 39 |
| 5,3459 | 41 |
| 5,97114 | 43 |

Cuja a curva de solubilidade está mostrada na figura 20.

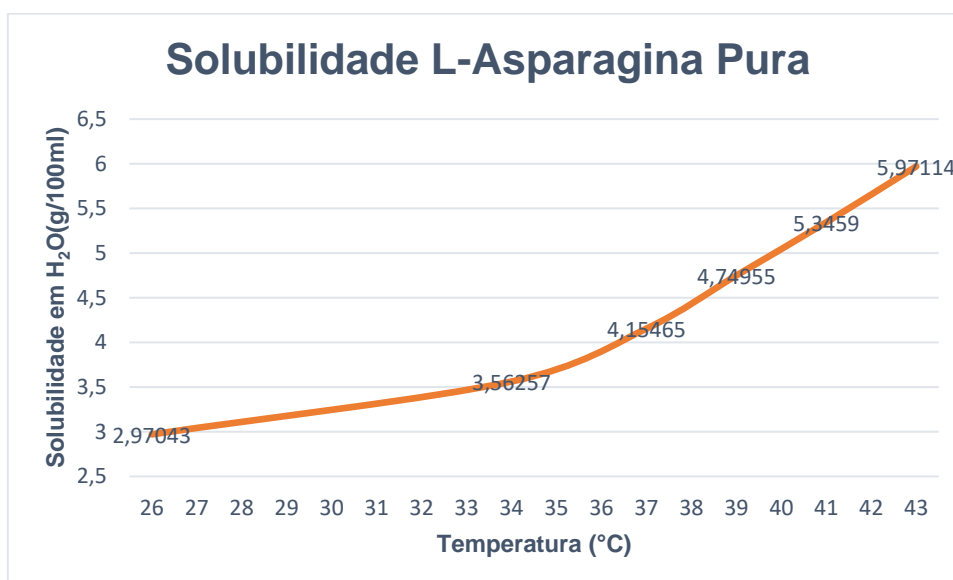


Figura 20: Solubilidade de LAM (g/100ml).

Após ter se obtido uma solução homogênea, foi adicionada água destilada à solução para voltar à concentração inicial. A solução foi levada a uma geladeira, onde a temperatura foi mantida constante a um valor de aproximadamente de 10°C, permanecendo nesta temperatura por 43 dias. Dessa solução foram obtidos 5 cristais de boa qualidade, incolores e medindo entre 0,4 a 0,9 cm.



Figura 21: Amostras de LAM pura, mensuradas em cm.



Figura 22a: Amostra de LAM pura usada no experimento. Medindo o comprimento da amostra, aproximadamente 0,9 cm.



Figura 22b: Amostra de LAM pura usada no experimento. Medindo aproximadamente 0,4 cm de largura.



Figura 22c: Amostra de LAM pura usada no experimento. Medindo aproximadamente 0,3 cm de altura.

O procedimento de preparação da solução de L-Asparagina monohidratada dopada com íons de Fe^{+3} , foi: em um volume de 70 ml de água destilada, adicionou-se 2,955g de L-Asparagina monohidratada com peso molar de 150,13g, equivalentes 0,01968 moles de reagente e mais 1,037g de FeCl_3 com peso molar de 270,3g, o que equivale a

0,0038 moles na solução. Desse modo, para cada 100 moléculas de L-Asparagina monohidratada, teremos aproximadamente 20 íons de Fe^{+3} . Posteriormente, a solução foi colocada no agitador magnético até formar uma solução homogênea, mantendo sempre a temperatura controlada em torno de $23,5^{\circ}\text{C}$. Em seguida, a solução foi levada à geladeira com temperatura próxima de 10°C , onde permaneceu por 56 dias. Foram obtido 6 cristais com boa qualidade macroscopicamente, coloração amarelada e tamanhos variando de 1,5 cm a 0,8 cm.

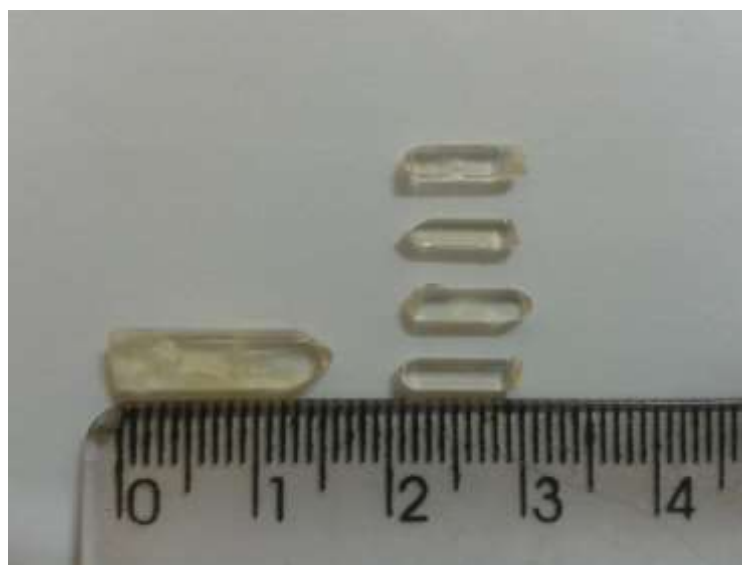


Figura 23: Amostras de L-Asparagina dopadas com 20% Fe^{+3} .



Figura 24: Amostra de LAM dopada com 20% de Fe^{3+} usada no experimento.

6.2 Difração Múltipla na Linha XRD2 (LNLS)

As medidas de difração múltipla foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz XRD2. Esta linha é usada nas áreas de física do estado sólido, química e biologia. Aplicadas na caracterização cristalográfica de monocristais em baixas temperaturas (2K – 400K), magnetismo microscópico, estudos de ordenamento orbital, caracterização de filmes finos, pontos quânticos e heteroestruturas [31].

A seguir encontra-se uma descrição da linha XRD2, indicando alguns de seus principais elementos ópticos e acessórios disponíveis.

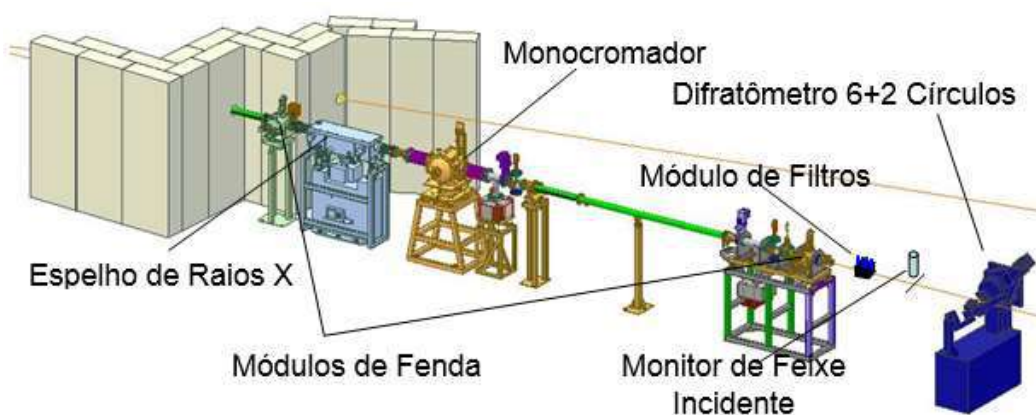


Figura 25: Desenho esquemático mostrando alguns dos principais componentes da linha XRD2 [31].

6.2.1 Espelhos

O primeiro elemento óptico da linha XRD2 é um espelho de vidro ULE (Ultra-Low Expansion) recoberto com Ródio (Rh), posicionado a aproximadamente 7,0288m da fonte de luz síncrotron. Sua função é posicionar e focalizar, ou colimar, o feixe de luz (branca) no plano vertical, bem como bloquear fótons de energias mais altas. A energia de corte dos fótons de aproximadamente 17 keV é definida pelo material de recobrimento Ródio (Rh), e pelo ângulo de incidência do feixe branco sobre o espelho, que atualmente está em torno de 3,7 mrad. O espelho, de 750 mm de comprimento por 80 mm de largura, está acondicionado em uma câmara a vácuo montada no próprio laboratório, mostrada na figura 26, sob uma pressão de aproximada de 10^{-9} mbar. Essa câmara é isolada do *front-end* e do monocromador por 2 janelas de Be de 125 mm de espessura[31].



Figura 26: Câmara que acomoda o espelho da linha XRD2 [31].

6.2.2 Módulo de fendas

Existem dois módulos de dois conjuntos de fendas automáticas independentes (vertical e horizontal) instalados na linha XRD2. O primeiro módulo está instalado antes do espelho e é chamado de "módulo de fendas brancas". As 'fendas brancas' são utilizadas para limitar o tamanho vertical e horizontal do feixe (branco) que incide no espelho e no monocromador. A divergência horizontal do feixe é, assim, definida pelas fendas horizontais, as quais, normalmente, ficam abertas a 27,4mm, definindo uma divergência de 6 mrad. O segundo conjunto (à direita), localizado após o monocromador, dentro da cabana experimental, é utilizado para determinar o tamanho do feixe na posição da amostra. No

entanto, normalmente, as fendas permanecem totalmente abertas e utiliza-se apenas a fenda para definir o tamanho do feixe [31].



Figura 27: Modulo de fendas [31].

6.2.3 Monocromador

O monocromador instalado na linha XRD2 é do tipo duplo cristal, onde cada cristal é um monobloco de Si cujo plano da superfície principal coincide com a direção dos planos (111) de sua rede cristalina. Na figura 28, pode-se ver o esquema simplificado de um monocromador deste tipo. O primeiro cristal do monocromador da XRD2 é plano, tem dimensões de 80 mm x 80 mm x 3 mm e é refrigerado a água. O segundo, também chamado de cristal sagital, tem uma forma triangular que facilita seu encurvamento para a focalização do feixe monocromático no plano horizontal (plano do anel) [31].

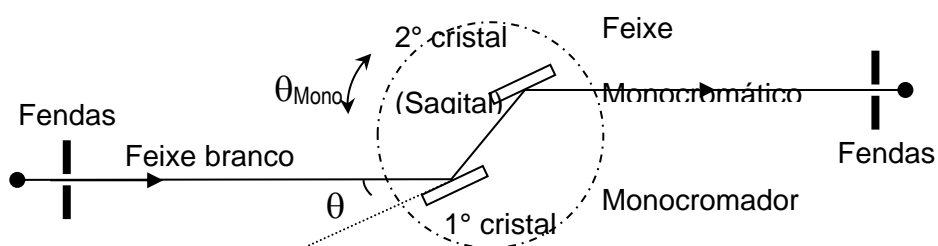


Figura 28: Esquema simplificado de um monocromador de duplo cristal [31].



Figura 29 : Câmara do monocromador da linha XRD2. À esquerda: vista externa da câmara. À direita: vista interna [31].

6.2.4 Difratorômetro

O difratômetro usado foi da marca Huber, tipo 5021 com 6+2 ciclos para radiação síncrotron que está localizado dentro da cabana. Esse difratômetro possui 11 motores que permitem um alinhamento preciso do monocristal [31].



Figura 30: Difratorômetro da linha XRD2 [31].

A seta azul indica o ciclo responsável pela variação θ , segundo a lei de Bragg, a seta verde indica o braço que sustenta o detector e faz varia 2θ e a seta vermelha aponta o local onde se coloca a amostra e se faz variação em ϕ de acordo com a difração múltipla.

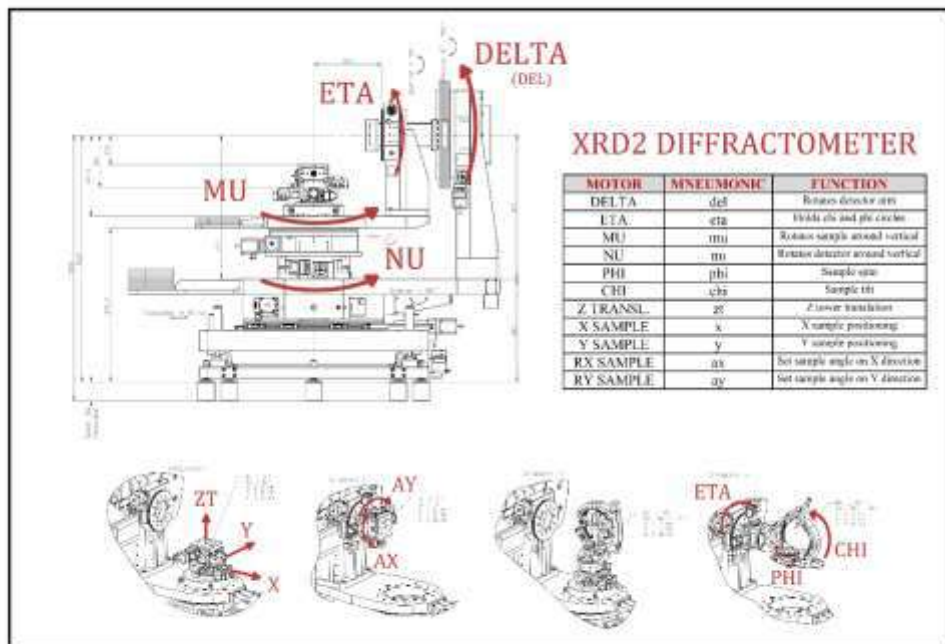


Figura 31: Motores do difratômetro e seus respectivos movimentos [31].

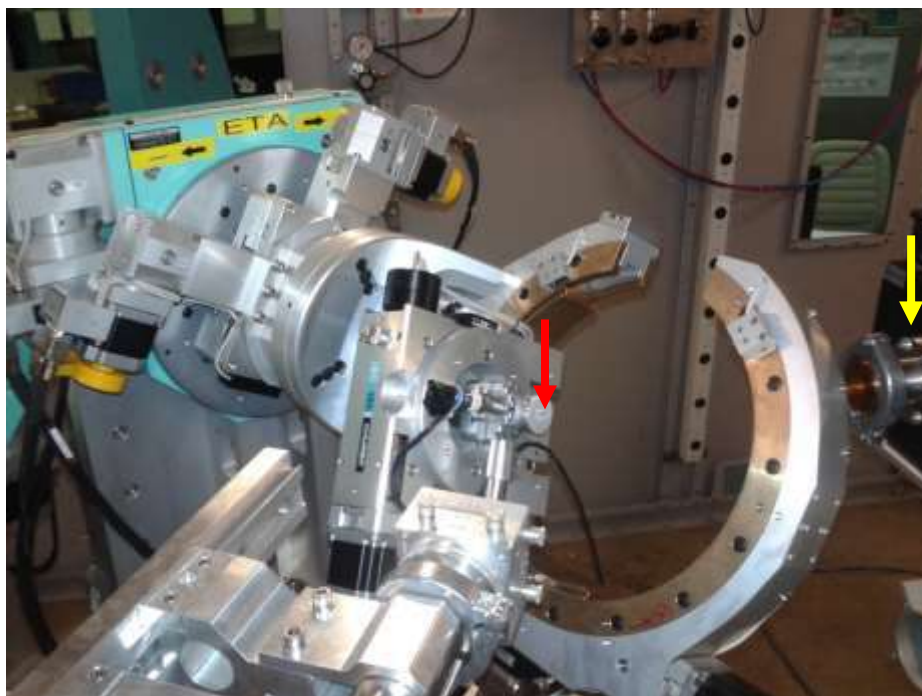


Figura 32: Amostra Alinhada no Difratômetro.

A seta vermelha indica a amostra presa ao porta amostra e a seta amarela indica o tubo do feixe de raios X.

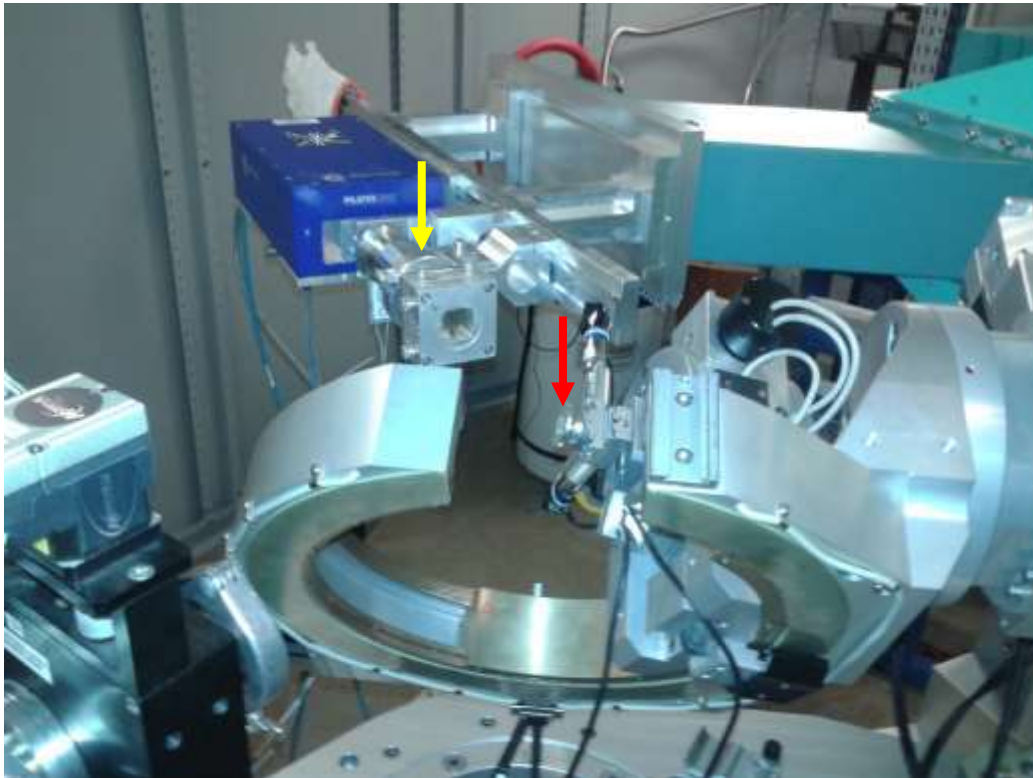


Figura 33: Amostra alinhada no difratômetro.

A seta vermelha indica a amostra fixada no porta amostra e a seta amarela indica o detector apd.

6.3 Difração de Raios X em Policristais

O equipamento de difração de raios X usado nos experimentos com policristais foi o Difratômetro de raios X modelo D8 ADVANCE, da marca Bruker, figura 34, com Goniômetro (Theta/Theta) e tubo de raios X cerâmico de ânodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,541 Å), modelo 10190376 e 2,2 KW/60kV. O detector utilizado foi o LYNXEYE. Foram utilizados os softwares DIFFRAC.COMMANDER, para a aquisição de dados e o DIFFRAC.EVA versão V3.0 para o tratamento dos dados. Esses softwares são da empresa Bruker com licença de uso adquirida pelo PPGF-UFGA juntamente com a compra do equipamento. Os padrões de difração de policristais que apresentaremos na seção de resultados foram obtidos no intervalo de 10 a 110° com o equipamento D8 Advance operando a 40KV/40mA com intervalo angular entre os pontos experimentais de 0,01° em 2θ , com 1 segundo de aquisição por ponto.



Figura 34: Difratorômetro de Raios X D8 ADVANCE, BRUKER.

6.4 Calculo da Fase:

Para o cálculo da fase foi utilizado a ficha CIF(Crystallographic Information File) da L-asparagina monohidratada em que constam as coordenadas fracionais das posições **x**, **y** e **z**. Usando as equações também dadas na CIF, foram encontradas as posições dos 40 átomos de uma célula unitária, 16 carbonos(**C**), 16 oxigênios (**O**) e 8 nitrogênios (**N**) para amostra pura.

De posse da posição de cada átomo da célula unitária, essas posições foram multiplicadas pelas reflexões (**h,k,l**) da seguinte forma: $(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})(\mathbf{h},\mathbf{k},\mathbf{l})=(\mathbf{xh},\mathbf{yk},\mathbf{zl})$. Depois somados e multiplicados por 2π : $(\mathbf{xh}+\mathbf{yk}+\mathbf{zl})2\pi$. Do resultado de $(\mathbf{xh}+\mathbf{yk}+\mathbf{zl})2\pi$ de cada átomo foi tirado o seno e o cosseno. Com o auxílio do software Fprime foi obtido os valores de f' e f'' e f_0 foi encontrado em [32].

Tabela 2: Valores dos fatores de espalhamento da primária (060) para cada tipo de átomo.

| Átomos | f_0 | f' | f'' | $f_0 + f'$ |
|--------|-------|-------|-------|------------|
| C | 2,494 | 0,022 | 0,012 | 2,516 |
| O | 4,089 | 0,059 | 0,041 | 4,148 |
| N | 3,219 | 0,038 | 0,023 | 3,257 |

Após obtenção desses resultados, eles foram substituídos nas equações (48) e (49), encontrando assim, os valores de **A** e **B** para cada átomo da célula unitária e em seguida foram somados todos os valores de **A** e todos os valores de **B**. Os valores do fator de vibração térmica foram extraídos do refinamento Rietveld.

7. Resultados e discussões

7.1 Varreduras Renninger

As figuras 35 e 36 mostram varreduras Renninger para os cristais de L Asp. pura e dopada com íons de Fe^{+3} respectivamente em torno dos seguintes ângulos $\Phi = 180^\circ$ e $\Phi = 0^\circ$. A reflexão primária usada foi a reflexão (060) e a energia da radiação usada foi de $E = 7,208 \text{ keV}$ e comprimento de onda $\lambda = 1,720 \text{ \AA}$. Podemos observar na figura 35 as reflexões secundárias indexadas que foram: (03-4), (033) e (135) que são formadas por três feixes juntamente as reflexões (023)/(043), (02-4)/(044) e (012)/(052) que representam casos de quatro feixes, com suas respectivas imagens especulares.

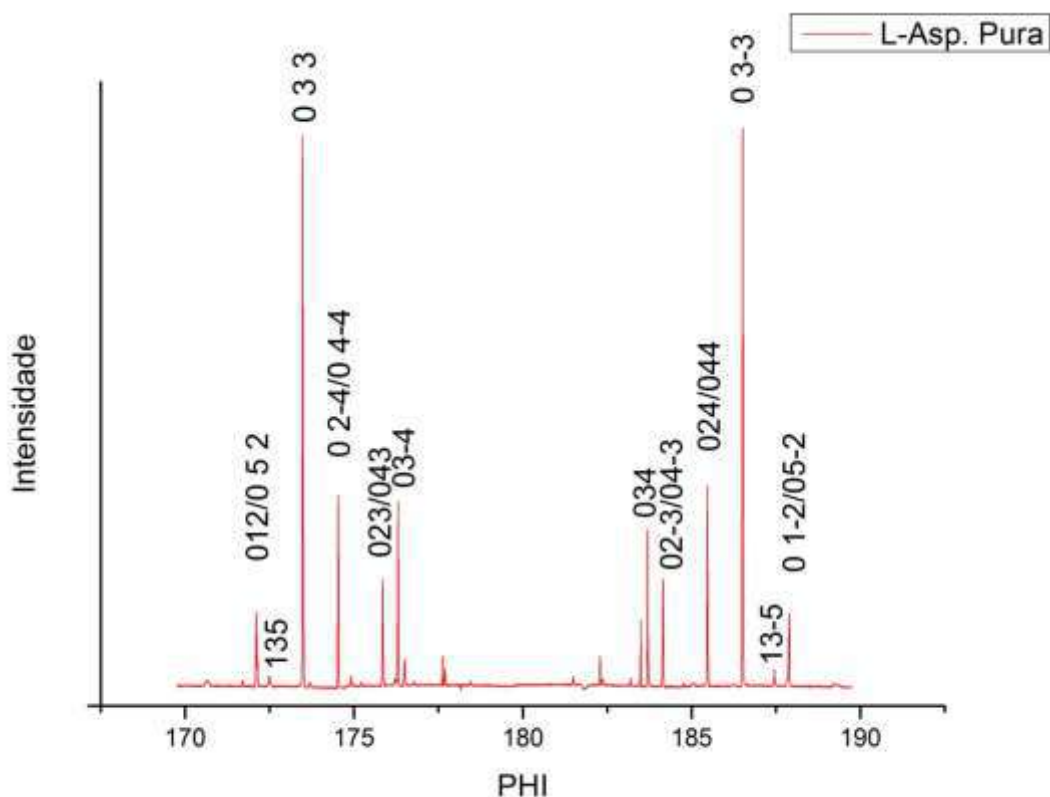


Figura 35: Varredura Renninger em um cristal de LAM pura em torno de $\phi=180^\circ$

Comparando os gráficos das duas figuras 35 e 36, verificamos que o diagrama do monocristal dopado tem menor intensidade que o diagrama do monocristal puro, os picos possuem deslocamentos relativos nos diagramas e alguns picos presentes em um dos diagramas não aparecem no outro. Mudanças nas intensidades e ausência de alguns picos nos diagramas sugerem mudanças nos fatores de estruturas das reflexões. Enquanto isso, as mudanças nas posições angulares dos picos sugerem mudanças nos parâmetros de rede das amostras.

Tabela 3: Reflexões secundárias cada uma com seu respectivo valor do fator de espalhamento atômico, fase, fase de acoplamento, fase do tripleto e fator de estrutura.

| Reflexão (hkl) | Fator de Espalhamento | Fase da Secundária (Grau) | Fase do Acoplamento (Grau) | Fase do Tripleto (Grau) | F_{hkl} |
|-------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------|
| (1 2 0) | 17,145+0,076i | -88,6223 | -89,1074 | -178,323 | 5,4704 |
| (0 5 2) | 10,585+0,076i | -88,6391 | -89,9765 | -179,209 | 11,9978 |
| (1 3 5) | 10,585+0,076i | -79,8381 | -81,238 | -161,669 | 12,2744 |
| (0 3 3) | 13,865+0,076i | -88,8089 | -89,553 | -178,955 | 26,4603 |
| (0 2 $\bar{4}$) | 14,336+0,076i | 0,33449 | 2,30278 | 2,0442 | 23,0673 |
| (0 4 $\bar{4}$) | 11,194+0,076i | 1,2769 | 1,3239 | 2,0077 | 12,2421 |
| (0 2 3) | 15,794+0,076i | 1,7055 | 0,2127 | 1,3252 | 12,6515 |
| (0 4 3) | 12,105+0,076i | 0,9576 | 0,9643 | 1,3288 | 13,1733 |
| (0 3 $\bar{4}$) | 12,959+0,076i | 89.8144 | -89,196 | 0,02532 | 18,4688 |
| (5 4 4) | 6,084+0,076i | -86,836 | -81,853 | -169,282 | 4,3233 |

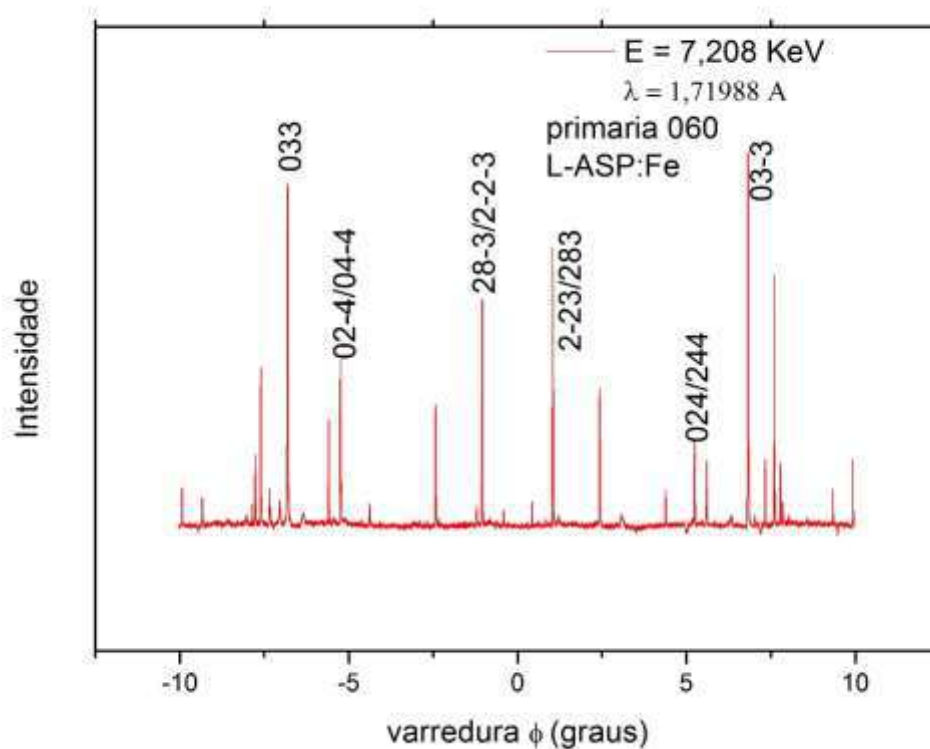


Figura 36: Varredura Renninger em um cristal de LAM dopada com 20% de Fe^{+3} em torno de $\phi=0^\circ$, com $E=7,208 \text{ KeV}$ e $\lambda=1,71988 \text{ \AA}$.

Tabela 4: Reflexões secundárias cada uma com seu respectivo fator de espalhamento, fase, fase de acoplamento, fase do tripleto e fator de estrutura.

| Reflexão (hkl) | Fator de Espalhamento | Fase da Secundária (Grau) | Fase do Acoplamento (Grau) | Fase do Tripleto (Grau) | F_{hkl} |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------|
| (0,3,3) | 30,136+3,92i | -89,1255 | -89,125 | -172,561 | 27,5105 |
| (0,2, $\bar{4}$) | 30,956+3,92i | 1,3532 | 2,1346 | 9,1771 | 25,2002 |
| (0,4, $\bar{4}$) | 25,563+3,92i | 2,1352 | 1,3642 | 9,1887 | 13,29162 |
| (2,8, $\bar{3}$) | 15,134+3,92i | 21,3526 | -42,291 | -15,2491 | 9,6543 |
| (2, $\bar{2}$, $\bar{3}$) | 27,015+3,92i | -42,2912 | 21,3538 | -15,2481 | 10,6702 |

Observando as varreduras para os cristais puro e dopado, pode-se notar que as figuras 35 e 36 tem a mesma estrutura, ortorrômbica, logo o dopante Fe^{+3} não conseguiu fazer mudanças significativas na estrutura da L-asparagina monohidratada. Na tabela 4 tem-se alguns dados obtidos com a indexação da figura 36.

A figura 37 mostra outro intervalo de varredura Renninger em torno de $\phi=0^\circ$, para os cristais de L Asp dopada com íons de Fe^{+3} . A reflexão primária usada foi a reflexão (060) e a radiação usada tinha energia $E=6,965 \text{ keV}$ e o comprimento de onda é $\lambda=1,780 \text{ \AA}$. As reflexões secundárias indexadas (03-4), (033) e (135) que são formadas por três feixes juntamente as reflexões (023)/(043), (02-4)/(044) e (012)/(052) que representam casos de quatro feixes, com suas respectivas imagens especulares aparecem do diagrama Renninger da figura 37 da mesma forma que apareceram no diagrama Renninger da figura 36. Porém, alguns picos presentes em um dos diagramas não aparecem no outro e algumas alterações no perfil e intensidade de alguns picos também foram observadas.

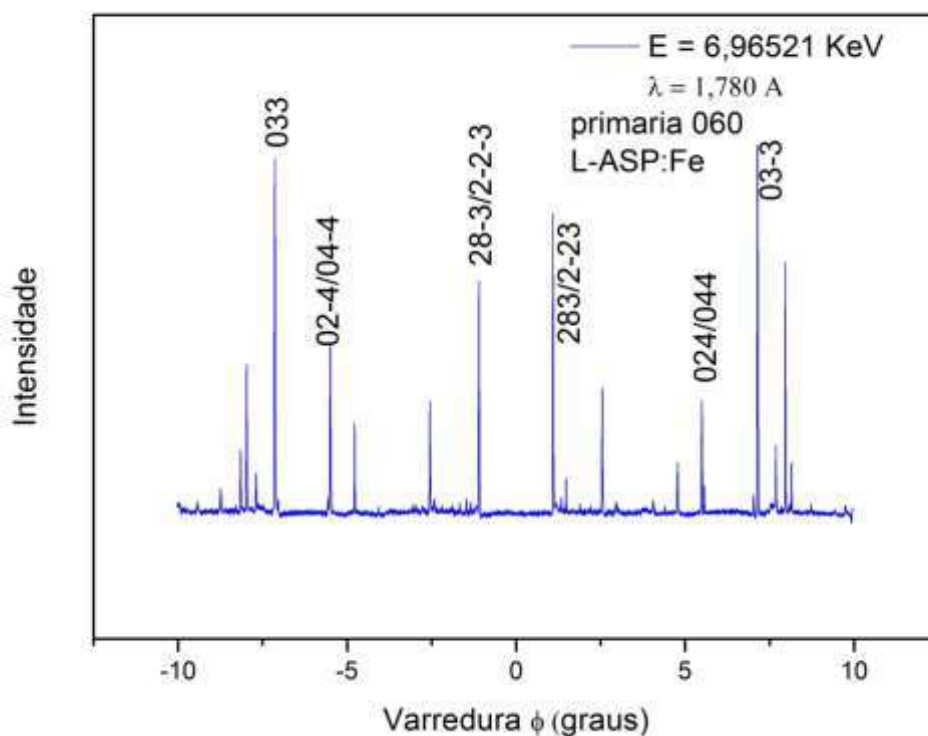


Figura 37: Varredura Renninger em torno de $\phi=0^\circ$ com Energia $E=6,9521 \text{ KeV}$ e comprimento de Onda $\lambda=1,780 \text{ \AA}$ para LAM dopada com 20 % de ferro.

Os diagramas Renninger das figuras 35, 36 e 37 indicam que a amostra de L-asparagina dopada com 20% de ferro possui estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$ a exemplo da amostra pura. Os perfis assimétricos de alguns picos nos diagramas do cristal dopado indicam que a amostra dopada a exemplo da amostra pura possui boa qualidade cristalina. Mudanças nos perfis de alguns picos do diagrama da amostra dopada com relação a picos da mesma reflexão no diagrama da amostra pura sugerem mudanças nas posições atômicas no interior da célula unitária, mudanças na simetria pontual de grupos de átomos. Mudanças observadas nos perfis dos picos implicam em mudanças significativas nas fases invariantes dos tripletos que podem muito bem serem explicadas pelo aumento do fator de desordem atômica.

7.2 Medidas de Difração de Raios X em Policristais

A figura 38 mostra o padrão de difração de raios X de policristais de uma amostra de L asparagina monohidratada dopada (com 20% em mol de Fe) juntamente com o padrão simulado e ajustado pelo método de Rietveld através do programa computacional fullprof. A amostra dopada, tal como a amostra pura, apresenta estrutura ortorrômbica com quatro moléculas por célula unitária, grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$. O gráfico preto na figura 38 é constituído por pontos experimentais enquanto que a linha vermelha é um ajuste teórico pelo método de Rietveld. Os dados foram coletados num intervalo entre 10 e 60 graus em 2θ , com intervalos angulares entre os pontos experimentais de 0,02 graus e com um tempo de detecção de 1 segundo para cada ponto de medida. Os fatores **R**, que indicam a qualidade do refinamento, para o cristal de L-Asparagina monohidratada dopada foram **R_{exp} = 6,7 %**, **R_{wp} = 11,0 %** e **Gof = 1,6** e os resultados obtidos para os parâmetros de rede do respectivo cristal foram **a = 5,581 b = 9,819 e c = 11,794**

As figuras 39a e 39b mostram uma ampliação no trecho dos picos de maior intensidade do difratograma da amostra de L-Asparagina monohidratada dopada. Com essa ampliação podemos ver que o gráfico teórico, linha vermelha, está bem ajustado aos pontos experimentais.

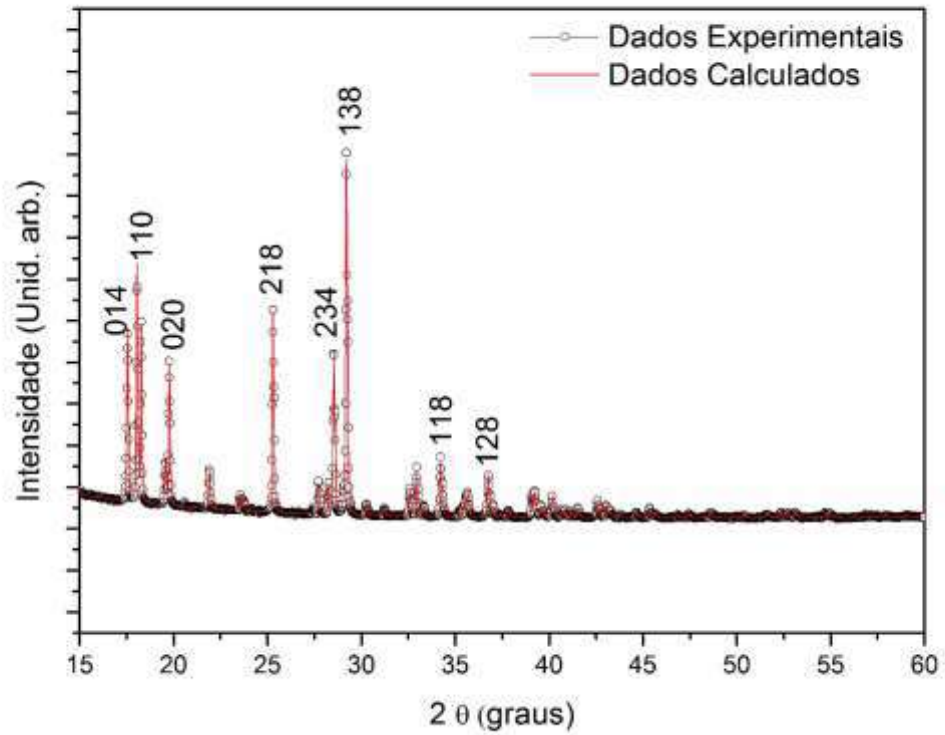


Figura 38: Padrão de Difração de Policristais de LAM Dopada com 20% de Ferro Ajustada com o Método Rietveld.

As figuras 39a e 39b mostram ampliações em dois trechos do difratograma da amostra de LAM: Fe⁺³ 20%. Com essas ampliações podemos ver que o gráfico teórico, linha vermelha, está bem ajustado aos pontos experimentais.

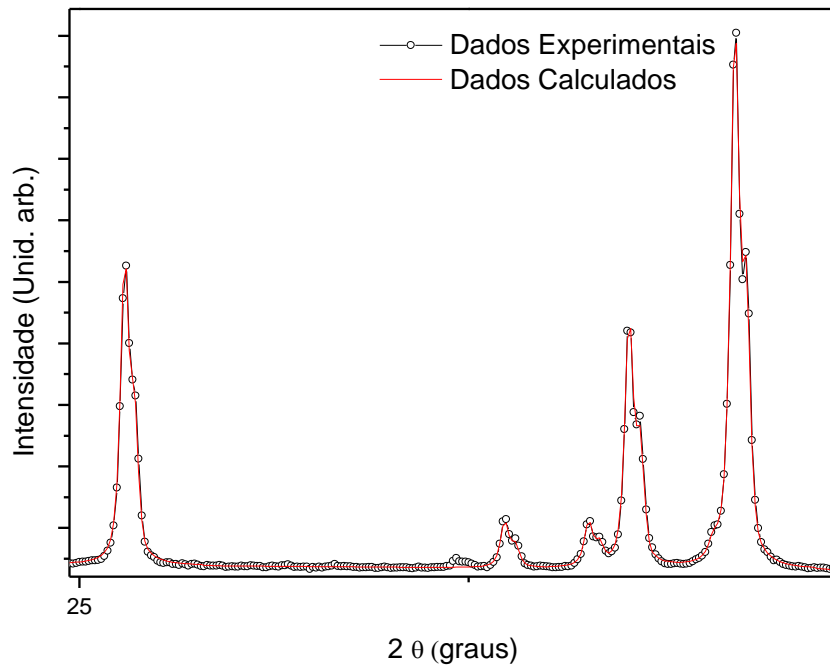


Figura 39a: Ampliação da Figura 38 mostrando o ajuste teórico aos pontos experimentais.

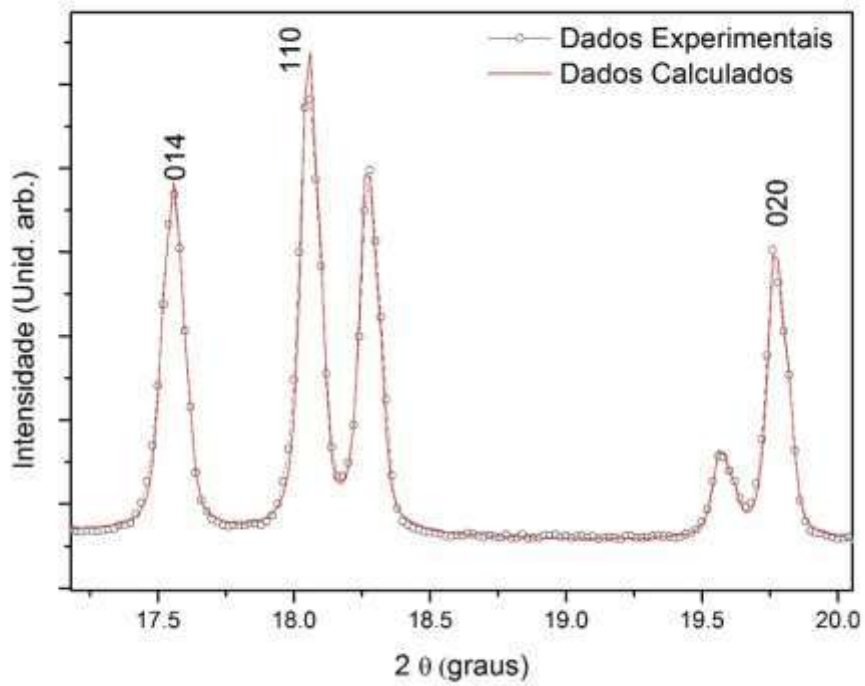


Figura 39b: Ampliação da Figura 38 mostrando o ajuste teórico aos pontos experimentais

A tabela 5 mostra as posições atômicas e os fatores de temperatura isotrópicos. A tabela 6 mostra os índices hkl das reflexões observadas juntamente com as posições angulares e alguns outros parâmetros obtidos no ajuste do difratograma da amostra.

Tabela 5. Posições atômicas e fatores de temperatura

| Tipos de Átomos | Coordenadas fracionais | | | Fator de temperatura |
|-----------------|------------------------|---------|---------|----------------------|
| | x | y | z | B iso |
| C1 | 0,09755 | 0,05359 | 0,03456 | 12,66305 |
| C2 | 0,29851 | 0,02592 | 0,13561 | 8,23406 |
| C3 | 0,20867 | 0,05474 | 0,16906 | 48,74912 |
| C4 | 0,02625 | 0,01095 | 0,27609 | 3,31726 |
| O1 | 0,12471 | 0,17410 | 0,00832 | 10,92.655 |
| O2 | 0,00697 | 0,04457 | 0,00461 | 12,52.276 |
| O3 | 0,13148 | 0,12258 | 0,23178 | 12,89959 |
| O4 | 0,31124 | 0,23676 | 0,10678 | 8,12275 |
| N1 | 0,42904 | 0,16133 | 0,16802 | 5,80753 |
| N2 | 0,11097 | 0,06462 | 0,37686 | 10,40.859 |
| Fe1 | 0,76741 | 0,07759 | 0,25104 | 13,67199 |

Tabela 6. Reflexões (hkl), posições angulares e outros parâmetros obtidos.

| h | k | l | m | 2 th | Ical | Iob | d _{hkl} |
|---|---|---|---|--------|-------|-------|------------------|
| 0 | 0 | 2 | 2 | 15,012 | 13,1 | 20,3 | 5,896,915 |
| 0 | 1 | 2 | 4 | 17,529 | 286,0 | 289,9 | 5,055,312 |
| 1 | 0 | 1 | 4 | 17,567 | 353,6 | 348,0 | 5,044,360 |
| 0 | 2 | 0 | 2 | 18,054 | 777,0 | 796,9 | 4,909,506 |
| 1 | 1 | 0 | 4 | 18,271 | 599,7 | 586,3 | 4,851,725 |
| 0 | 2 | 1 | 4 | 19,570 | 146,3 | 148,7 | 4,532,478 |
| 1 | 1 | 1 | 8 | 19,771 | 493,6 | 503,6 | 4,486,894 |
| 1 | 0 | 2 | 4 | 21,911 | 147,4 | 144,7 | 4,053,281 |
| 0 | 2 | 2 | 4 | 23,561 | 56,9 | 51,6 | 3,773,031 |
| 1 | 1 | 2 | 8 | 23,729 | 46,8 | 38,9 | 3,746,614 |
| 1 | 2 | 0 | 4 | 24,125 | 4,0 | 7,1 | 3,686,089 |
| 0 | 1 | 3 | 4 | 24,369 | 0,1 | 0,0 | 3,649,628 |
| 1 | 2 | 1 | 8 | 25,294 | 775,5 | 745,1 | 3,518,254 |
| 1 | 0 | 3 | 4 | 27,735 | 122,2 | 145,9 | 3,213,882 |
| 0 | 3 | 1 | 4 | 28,274 | 117,6 | 115,9 | 3,153,809 |

Continuação da Tabela 6

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|--------|--------|--------|-----------|
| 1 | 2 | 2 | 8 | 28,534 | 665,6 | 653,9 | 3,125,674 |
| 0 | 2 | 3 | 4 | 29,076 | 47,1 | 47,8 | 3,068,691 |
| 1 | 1 | 3 | 8 | 29,214 | 1469,8 | 1461,2 | 3,054,428 |
| 0 | 0 | 4 | 2 | 30,289 | 53,5 | 65,1 | 2,948,457 |
| 0 | 3 | 2 | 4 | 31,230 | 36,4 | 35,3 | 2,861,750 |
| 0 | 1 | 4 | 4 | 31,659 | 5,3 | 2,2 | 2,823,892 |
| 1 | 3 | 0 | 4 | 31,667 | 3,0 | 1,3 | 2,823,253 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 32,051 | 5,6 | 6,5 | 2,790,284 |
| 1 | 3 | 1 | 8 | 32,586 | 117,2 | 112,5 | 2,745,678 |
| 2 | 0 | 1 | 4 | 32,961 | 179,2 | 183,2 | 2,715,325 |
| 1 | 2 | 3 | 8 | 33,293 | 33,2 | 35,5 | 2,688,963 |
| 2 | 1 | 0 | 4 | 33,356 | 26,4 | 25,5 | 2,684,016 |
| 2 | 1 | 1 | 8 | 34,235 | 235,2 | 244,0 | 2,617,099 |
| 1 | 0 | 4 | 4 | 34,372 | 18,7 | 20,1 | 2,606,962 |

Continuação da Tabela 6

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|--------|-------|-------|-----------|
| 1 | 3 | 2 | 8 | 35,216 | 34,0 | 31,2 | 2,546,450 |
| 0 | 2 | 4 | 4 | 35,486 | 59,2 | 57,0 | 2,527,656 |
| 2 | 0 | 2 | 4 | 35,566 | 11,6 | 12,3 | 2,522,180 |
| 1 | 1 | 4 | 8 | 35,602 | 34,8 | 37,8 | 2,519,667 |
| 0 | 3 | 3 | 4 | 35,665 | 88,8 | 93,0 | 2,515,354 |
| 0 | 4 | 0 | 2 | 36,577 | 9,1 | 9,9 | 2,454,753 |
| 2 | 1 | 2 | 8 | 36,761 | 194,6 | 195,6 | 2,442,876 |
| 2 | 2 | 0 | 4 | 37,028 | 43,2 | 45,1 | 2,425,863 |
| 0 | 4 | 1 | 4 | 37,389 | 16,5 | 13,7 | 2,403,249 |
| 2 | 2 | 1 | 8 | 37,832 | 41,6 | 36,0 | 2,376,119 |
| 1 | 2 | 4 | 8 | 39,091 | 107,9 | 109,8 | 2,302,485 |
| 0 | 1 | 5 | 4 | 39,250 | 81,4 | 84,9 | 2,293,517 |
| 1 | 3 | 3 | 8 | 39,256 | 24,9 | 26,2 | 2,293,175 |
| 2 | 0 | 3 | 4 | 39,575 | 52,4 | 51,4 | 2,275,402 |
| 0 | 4 | 2 | 4 | 39,742 | 13,6 | 13,0 | 2,266,239 |
| 1 | 4 | 0 | 4 | 40,097 | 14,4 | 14,6 | 2,246,976 |

Continuação da Tabela 6

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|--------|------|------|-----------|
| 2 | 2 | 2 | 8 | 40,163 | 95,0 | 92,1 | 2.243.447 |
| 2 | 1 | 3 | 8 | 40,670 | 30,3 | 34,1 | 2.216.662 |
| 1 | 4 | 1 | 8 | 40,850 | 27,4 | 30,8 | 2.207.273 |
| 0 | 3 | 4 | 4 | 41,174 | 37,2 | 34,1 | 2.190.655 |
| 1 | 0 | 5 | 4 | 41,531 | 43,2 | 46,0 | 2.172.660 |
| 0 | 2 | 5 | 4 | 42,484 | 0,1 | 0,1 | 2.126.110 |
| 2 | 3 | 0 | 4 | 42,541 | 4,0 | 5,1 | 2.123.390 |
| 1 | 1 | 5 | 8 | 42,584 | 76,0 | 86,4 | 2.121.349 |
| 1 | 4 | 2 | 8 | 43,044 | 58,4 | 58,0 | 2.099.708 |
| 2 | 3 | 1 | 8 | 43,259 | 33,0 | 34,8 | 2.089.789 |
| 0 | 4 | 3 | 4 | 43,425 | 6,2 | 6,6 | 2.082.173 |
| 2 | 2 | 3 | 8 | 43,817 | 6,9 | 10,4 | 2.064.454 |
| 1 | 3 | 4 | 8 | 44,389 | 7,8 | 9,3 | 2.039.168 |
| 2 | 0 | 4 | 4 | 44,678 | 29,6 | 25,6 | 2.026.640 |

8. Conclusão

No presente estudo sobre a influência de íons metálicos Fe^{+3} na estrutura dos cristais de L-Asparagina monohidratada foi feita a caracterização e análise das amostras puras e dopadas utilizando as técnicas de difração de raios X em policristais juntamente com difração múltipla de raios X, usando radiação sincrotron.

Foi possível observar e confirmar, com a difração múltipla de raios-X, que a estrutura dos cristais dopados é mantida a mesma do cristal puro, bem como indexar as reflexões secundárias que contribuiu nas varreduras Renninger. Os resultados revelaram que a estrutura ortorrômbica do cristal puro é preservada, assim como, o seu grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$.

Para a indexação dos picos de difração múltipla das varreduras Renninger foi usado o programa Umweg, com as coordenadas obtidas no refinamento Rietved da difração em policristais. Observando as varreduras, percebemos que há uma mudança na intensidade dos picos e o aparecimento de outros, mas sem alterações significativas.

A difração múltipla de raios X é um método que pode ser usada como uma técnica de caracterização de cristais de boa sensibilidade e resolução, dando informações sobre a rede cristalina, fornecendo subsídio para calcular os parâmetros de rede da amostra, cálculo do fator de estrutura e a fase das reflexões. Portanto, a difração múltipla de raios X se confirmou como um método preciso e versátil que pode detectar mínimas alterações na estrutura cristalina. Essa técnica se mostrou eficiente no estudo de monocristais de aminoácidos.

Referências

- [1] Mohd. Shakir, S.K. Kushawaha, K.K. Maurya, Sumeet Kumar, M.A. Wahab and G. Bhagavannarayana. *Journal Applied Crystallography*, v. 43, 491-497, 2010.
- [2] M.N. Hugues, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, John Wiley and Sons, London, 1972.
- [3] C.M.R. Remédios, W. Paraguassu, G.D. Saraiva, D.P. Pereira, P.C. de Oliveira, P.T.C. Freire, J. Mendes-Filho, F.E.A. Melo and A.O. dos Santos, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1318-1322.
- [4] M. Renninger, *Z Phys A: Hadrons Nucl*, (1937) **106**, 141-176.
- [5] S. L. Chang in: "*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*", Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., Vol. **50** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1984).
- [6] M. Renninger, *Z. Physik.*, **106** 141 (1937).
- [7] PAIVA-SANTOS, C. O. (2004). Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais. Mimeo. Disponível em URL: <http://labcacc.iq.unesp.br>.
- [8] R.A. Martins, A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol 20, no. 4, Dezembro, 1998.
- [9] R. Eisberg, R. Resnick. *Física Quântica, átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 29º Tiragem. Elsevier, Campus.
- [10] PERCHASKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. (2005). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization os Materials*. Springer, USA
- [11] JENKINS, R., SNYDER, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. Wiley-Interscience, vol. 138. New York.
- [12] *Processos Radiativos, Emissão Térmica, Bremsstrahlung, Síncrotron e Espalhamento Compton*,
Disponível
URL

http://www.das.inpe.br/~alex/Ensino/cursos/proc_radl/notas_de_aula_PR1.pdf, Acesso em Maio de 2015.

[13] *Optics*, E. Hecht, Pearson, San Francisco, Fourth ed. (2002)

[14] Imagens obtidas no programa Radiation 2D.exe.

[15] E.J.L. Gomes, Estudo de Propriedades estruturais e de Piezeletricidade nos Cristais de ADP e KDP Puros e Dopados com Íons Ni^{2+} e Mn^{3+} com DMRX utilizando Radiação Síncrotron, Universidade Federal do Pará, 2010.

[16] S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer-Verlag, (1984).

[17] A.S. De Menezes, *Difração Múltipla de Raios-x no Estudo das Propriedades Estruturais de L-Histidina Hidroclorídrica Monohidratada*, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

[18] J. de Souza Junior, *Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular de uma Flavona*. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos (1996).

[19] Q. Shen, *Phys. Rev. B* 59, (1999).

[20] Q.Shen, J.Wang, *Acta Cryst. D* 59, 809 (2003).

[21] Q.Shen et al., *Rev. Sci. Instrum.* 73, 1646 (2002).

[22] S. L. Morelhão et al., *J. Appl. Cryst.* 44, 93 (2011).

[23] A. de O. Girão Maia, *Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível*, Universidade Federal do Ceará, Pós-Graduação em Física (2005).

[24] J. J. R. Júnior, “Crescimento e Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina e L-Lisina.HCL”, Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, USP (1999).

- [25] G. S. de Melo, Difração de policristais e Difração Múltipla de Raios X para o Estudo da Influência dos íons Mn^{+2} , Mg^{+2} e Cu^{+2} nas Estruturas Cristalinas da L-Asparagina Monohidratada e Sulfato de Níquel Hexahidratado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 2012.
- [26] L. V. Azároff, Elements of X-Ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [27] Laboratório Nacional Luz Síncrotron, Disponível URL: www.lnls.br, acesso em Maio de 2015.
- [28] M. E. Alves et al., Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária (2005).
- [29] L. B. Mccusker et al., J. Appl. Cryst. 32, 36 (1999).
- [30] Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Ceará Disponível URL <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>, acesso em setembro de 2011.
- [31] Manual do usuário da linha XRD2, LNLS, 2015.
- [32] International Tables for Crystallography C, Mathematical, Physical and Chemical Tables.
- [33] R. J. R. Tilley, Crystals and Crystal Structures, John Wiley & Sons Ltda (2006).
- [34] P. Delatorre e W. F. de Azevedo Junior, Rev. Bras. Ensino Fís. 23, (2001).
- [35] L. G. N. Coelho, Espalhamento Ressonante de Raios X Aplicado ao Estudo de Nano-Estruturas, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [36] H. Kahn, Difração de Raios X, Disponível URL http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf, Acesso em Maio de 2015.

[37] A. P. F. Albers, F.G. Melchiades, R. Machado, J.B. Baldo, A.O. Boschi, Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X, Disponível URL <http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305.pdf>, Acesso em Maio de 2015.

[38] M. de N. G. Ferreira Júnior, Crescimento e Caracterização dos Cristais de Sulfato de Níquel Hexahidratado Dopados com íons $[MnH_2O]_{2+}$ e com Sulfato de Magnésio Heptahidratado, Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Física (2011).

[39] A. P. Kolaceke, Estudo por Difração de Raios X em Filmes Finos e Nanoobjetos Utilizando um Detector Bidimensional, Universidade do Estado de Santa Catarina (2010).

[40] L. de A. Gobbo, Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo do Cimento Portland, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências (2009).

[41] W.F de Azevedo Junior, Difração de Raio X, Universidade do Estado de São Paulo, Departamento de Física-Instituto de Biociências, Letras e Ciências, 2004.

[42] M. F. S. Oliveira, Avaliação dos Inibidores no Controle do Inchamento dos Argilominerais Utilizando Difração de Raios X, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

[43] S. L. Morelhão, S. Kycia, Phys. Rev. Lett. 89, (2002).

Referências

- [1] Mohd. Shakir, S.K. Kushawaha, K.K. Maurya, Sumeet Kumar, M.A. Wahab and G. Bhagavannarayana. *Journal Applied Crystallography*, v. 43, 491-497, 2010.
- [2] M.N. Hugues, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, John Wiley and Sons, London, 1972.
- [3] C.M.R. Remédios, W. Paraguassu, G.D. Saraiva, D.P. Pereira, P.C. de Oliveira, P.T.C. Freire, J. Mendes-Filho, F.E.A. Melo and A.O. dos Santos, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1318-1322.
- [4] M. Renninger, *Z Phys A: Hadrons Nucl*, (1937) **106**, 141-176.
- [5] S. L. Chang in: “*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*”, Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., Vol. **50** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1984).
- [6] M. Renninger, *Z. Physik.*, **106** 141 (1937).
- [7] PAIVA-SANTOS, C. O. (2004). Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais. Mimeo. Disponível em URL: <http://labcacc.iq.unesp.br>.
- [8] R.A. Martins, A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol 20, no. 4, Dezembro, 1998.
- [9] R. Eisberg, R. Resnick. *Física Quântica, átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 29º Tiragem. Elsevier, Campus.
- [10] PERCHASKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. (2005). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization os Materials*. Springer, USA
- [11] JENKINS, R., SNYDER, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. Wiley-Interscience, vol. 138. New York.
- [12] *Processos Radiativos, Emissão Térmica, Bremsstrahlung, Síncrotron e Espalhamento Compton*, Disponível URL

http://www.das.inpe.br/~alex/Ensino/cursos/proc_radl/notas_de_aula_PR1.pdf, Acesso em Maio de 2015.

[13] *Optics*, E. Hecht, Pearson, San Francisco, Fourth ed. (2002)

[14] Imagens obtidas no programa Radiation 2D.exe.

[15] E.J.L. Gomes, Estudo de Propriedades estruturais e de Piezeletricidade nos Cristais de ADP e KDP Puros e Dopados com Íons Ni^{2+} e Mn^{3+} com DMRX utilizando Radiação Síncrotron, Universidade Federal do Pará, 2010.

[16] S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer-Verlag, (1984).

[17] A.S. De Menezes, *Difração Múltipla de Raios-x no Estudo das Propriedades Estruturais de L-Histidina Hidroclorídrica Monohidratada*, 2006.

[18] J. de Souza Junior, *Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular de uma Flavona*. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos (1996).

[19] Q. Shen, *Phys. Rev. B* 59, (1999).

[20] Q. Shen, J. Wang, *Acta Cryst. D* 59, 809 (2003).

[21] Q. Shen et al., *Rev. Sci. Instrum.* 73, 1646 (2002).

[22] S. L. Morelhão et al., *J. Appl. Cryst.* 44, 93 (2011).

[23] A. de O. Girão Maia, *Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível*, Universidade Federal do Ceará, Pós-Graduação em Física (2005).

[24] J. J. R. Júnior, “Crescimento e Caracterização Óptica de Cristais de L-Treonina e L-Lisina.HCL”, *Dissertação de Mestrado – Instituto de Física de São Carlos, USP* (1999).

- [25] G. S. de Melo, Difração de policristais e Difração Múltipla de Raios X para o Estudo da Influência dos íons Mn^{+2} , Mg^{+2} e Cu^{+2} nas Estruturas Cristalinas da L-Asparagina Monohidratada e Sulfato de Níquel Hexahidratado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 2012.
- [26] L. V. Azároff, Elements of X-Ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [27] Laboratório Nacional Luz Síncrotron, Disponível URL: www.lnls.br, acesso em Maio de 2015.
- [28] M. E. Alves et al., Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária (2005).
- [29] L. B. Mccusker et al., J. Appl. Cryst. 32, 36 (1999).
- [30] Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Ceará Disponível URL <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>, acesso em setembro de 2011.
- [31] Manual do usuário da linha XRD2, LNLS, 2015.
- [32] International Tables for Crystallography C, Mathematical, Physical and Chemical Tables.
- [33] R. J. R. Tilley, Crystals and Crystal Structures, John Wiley & Sons Ltda (2006).
- [34] P. Delatorre e W. F. de Azevedo Junior, Rev. Bras. Ensino Fís. 23, (2001).
- [35] L. G. N. Coelho, Espalhamento Ressonante de Raios X Aplicado ao Estudo de Nano-Estruturas, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [36] H. Kahn, Difração de Raios X, Disponível URL http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf, Acesso em Maio de 2015.

[37] A. P. F. Albers, F.G. Melchiades, R. Machado, J.B. Baldo, A.O. Boschi, Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X, Disponível URL <http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305.pdf>, Acesso em Maio de 2015.

[38] M. de N. G. Ferreira Júnior, Crescimento e Caracterização dos Cristais de Sulfato de Níquel Hexahidratado Dopados com íons $[MnH_2O]_{2+}$ e com Sulfato de Magnésio Heptahidratado, Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Física (2011).

[39] A. P. Kolaceke, Estudo por Difração de Raios X em Filmes Finos e Nanoobjetos Utilizando um Detector Bidimensional, Universidade do Estado de Santa Catarina (2010).

[40] L. de A. Gobbo, Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo do Cimento Portland, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências (2009).

[41] W.F de Azevedo Junior, Difração de Raio X, Universidade do Estado de São Paulo, Departamento de Física-Instituto de Biociências, Letras e Ciências, 2004.

[42] M. F. S. Oliveira, Avaliação dos Inibidores no Controle do Inchamento dos Argilomenerais Utilizando Difração de Raios X, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

[43] S. L. Morelhão, S. Kycia, Phys. Rev. Lett. 89, (2002).